



*Chemistry Lib.*

Library of

Wellesley



College.

Purchased from  
The Horstford Fund.

No. 75580









Digitized by the Internet Archive  
in 2013

F 661  
Chemistry  
QD  
151  
G5  
1905  
3:2

75580

# MOLYBDÄN.

## Ältere Literatur.

- SCHÉELE. *Opusc.* 1, 200.  
ILSEMANN. *Crell. Ann.* 1787 I, 407.  
HEYER. *Crell. Ann.* 1787 II, 21 u. 124.  
HJELM. *Crell. Ann.* 1790 I, 39; — 1791 I, 179, 248, 266, 353 u. 429; II, 59; — 1792 I, 260; II, 358; — 1794 I, 238.  
RICHTER. *Über die neueren Gegenstände der Chemie* I, 49; II, 97; X, 86.  
HATCHETT. *Phil. Trans.* 1795, 323; *Crell. Ann.* 1797 I, 314, 417 u. 498.  
BUCHOLZ. *Scher. J.* 9, (1803) 485. — *A. Gehl.* 4, 598.  
BRANDES. *Schw.* 29, (1820) 325 u. 331.  
BERZELIUS. *Schw.* 22, (1817) 51. — *Ann. Chim. Phys.* 17, (1821) 5. — *Pogg.* 4, (1825) 153; 6, (1826) 331 u. 369; 7, (1826) 261.  
SVANBERG u. STRUVE. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848, 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 408.  
BERLIN. *J. prakt. Chem.* 49, 444; *J. B.* 1850, 307.  
ZENKER. *J. prakt. Chem.* 58, 257 u. 486; *J. B.* 1853, 355.  
STRUVE. *Bull. Acad. Pétersb.* 12, 142; *J. B.* 1854, 346.  
BLOMSTRAND. *J. prakt. Chem.* 71, 449; 77, 88; 82, 433; *J. B.* 1857, 191; 1859, 164; 1861, 239.  
DEBRAY. *Compt. rend.* 46, 1098; 66, 702 u. 732; *J. B.* 1858, 156; 1868, 221, 223 u. 225. — *Bull. soc. chim.* [2] 5, 404; *J. B.* 1866, 794.  
DELAFONTAINE. *Arch. phys. nat.* [2] 23, 5; 30, 232; *J. B.* 1865, 215; 1867, 233.  
ULLIK. *Ann.* 144, 204, 320; *J. B.* 1867, 225. — *Ber. Wien. Akad.* [II] 60, 295; *J. B.* 1870, 365.  
LIECHTI u. KEMPE. *Ann.* 170, 344; *J. B.* 1873, 284.

Synonym: *Wasserblei* (später Synonym für Molybdänglanz).

*Übersicht:* A. Geschichte, S. 875. — B. Vorkommen, S. 875. — C. Verarbeitung der natürlichen Molybdänverbindungen auf Molybdät bzw. MoO<sub>3</sub>, S. 877. — D. Darstellung, S. 878. — E. Physikalische Eigenschaften, S. 880. — F. Chemisches Verhalten, S. 881. — G. Atomgewicht, S. 884. — H. Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen, S. 884. — J. Analytisches, S. 885.

**A. Geschichte.** — SCHEELE entdeckte 1778 die Molybdänsäure in dem bis dahin mit dem Graphit verwechselten Molybdänglanz. HJELM stellte aus ihr 1782 zuerst das Metall dar; BUCHOLZ und BERZELIUS machten sich dann zunächst um das Studium des Metalls und seiner Verbindungen verdient.

**B. Vorkommen.** — Molybdän kommt in der Natur gediegen nicht vor. Außer in den unten angeführten speziellen Molybdänmineralien findet es sich als *Molybdänocker*, MoO<sub>3</sub>. GREY u. LOTTSON (*Dana, Miner.* 1854, 144; *Brit. Miner.* 1858, 348); BREITHAUPT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 17, (1858) 125); NORDENSKJÖLD (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 17, (1860) 300; *Pogg.* 112, (1861) 160); DES CLOIZEAUX (*N. Repert.* 1867, 26); nach DANA (a. a. O., 201). Chemische Zus. des Molybdänockers nicht MoO<sub>3</sub>, sondern Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3MoO<sub>3</sub>, 7.5H<sub>2</sub>O, SCHALLER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 23, 297; *C.-B.* 1907 I, 1454; *Z. Kryst.* 43, 331; *C.-B.* 1907 II, 729); dieselbe Zus. mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O. GUILD (*Am. J. sci. (Sill.)*

[4] 23, 455; C.-B. 1907 II, 1104). Als *blaues Oxyd* ( $\text{MoO}_2, 4\text{MoO}_3$  (?)), auch *Ilsemannit* genannt (in Bleiberg, Kärnten). HÖFER (*N. Jahrb. Miner.* 1871, 566; DANA (a. a. O., 202). Über ein natürlich vorkommendes *Ferrimolybdät* s. OWEN (*Compt. rend.* 35, 50; J. B. 1852, 887). Ist nach GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 28, 242; J. B. 1859, 804) wahrscheinlich nur ein Gemenge von Molybdänocker und Brauneisenstein. *Ferrimolybdät*, genannt „Molybdit“ s. bei SCHALLER (*Z. Kryst.* 44, (1907) 9; C.-B. 1908 I, 62); s. a. vorher bei Molybdänocker. Vgl. auch DANA (a. a. O., 202) und Bd. IV, Abt. 2 bei Kapitel „Eisen“. Über *Paterwit*, sehr unreines Kobaltomolybdät, s. VON HAUER (*Jahrb. Geol. Reichsanst.* 7, (1856) 196); JOKELY (ebenda 8, (1857) 35); LAUBE (ebenda 14, (1863) 303); vgl. auch Bd. V, Abt. 1, S. 552. Über Analyse eines Mo-Mineralen von Stilo in Kalabrien und über die Existenz eines Ferrotetramolybdats vgl. SPICA (*Gazz. chim. ital.* 24 I, 97; J. B. 1894, 651). Über Molybdängehalt der beim Verschmelzen von Kupferschiefer im Mansfeld'schen sich bildenden *Eisensauen* siehe HEINE (*J. prakt. Chem.* 9, (1836) 204) und Bd. IV, Abt. 2, bei Kap. „Eisen“; über geringe Mengen Molybdän im vanadinhaltigen Eisenbohnerz von Xaverloh am Harz, BRAUN (*Z. anal. Chem.* 6, 86; J. B. 1863, 853); über eventuellen Molybdängehalt von Roheisen und Frischschlacken, WÖHLER (*Mineralanalyse, Göttingen* 1861, 167, 170); über Mo in *Zinnhärtingen* (Analyse), R. FRESenius u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* 24, 412; J. B. 1885, 1940); Mo im *Scheelit*, TRAUBE (*N. Jahrb. Miner., Beil.-Bd.* 7; J. B. 1892, 780); über Molybdängehalt von Rutil, DEVILLE (*Compt. rend.* 49, (1859) 210); GILES (*Chem. N.* 76, 137; J. B. 1897, 681); Mo im *Thoriant*, EVANS (*Proc. Chem. Soc.* 24, 60; *J. Chem. Soc.* 93, 666; C.-B. 1908 I, 1762); über Mo in den Gesteinen der Vereinigten Staaten von Amerika: HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 6, 209; C.-B. 1899 I, 449); ferner *Chem. Ztg.* 31, (1907) 707. In den gelben Krusten der Fumarole im Krater des Vesuvus wurden kleine Mengen von Mo gefunden. Das von SCACCHI (bei Rammelsberg *Ber.* 13, 250; *Chem. N.* 41, 116; J. B. 1880, 337) in den Krusten angenommene neue Metall „Vesbium“ ist ein Gemenge von Mo und Cu. PHIPSON (*Chem. N.* 65, 217; J. B. 1892, 772).

Mo in Pflanzen, DEMARÇAY (*Compt. rend.* 130, 91; C.-B. 1900 I, 400); Mo im menschlichen Kot, (nach DEMARÇAY) OEFELLE (*Pharm. C.-H.* 46, 683; C.-B. 1905 II, 906). Das Vorkommen des Mo in der Sonne kann nicht entschieden werden. HUTCHINS u. HOLDEN (*Phil. Mag.* [5] 24, 325; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 34, 451; J. B. 1887, 343).

*Spezielle Molybdänminerale* [in alphabetischer Folge, mit besonderer Benutzung von DANA (*Descriptive Mineralogy*, VI. Ed., 1904)].

*Belonesit*.  $\text{MgMoO}_4$ ? Tetragonal. Von einem Bruchstück eines ehemaligen Felsens eingeschlossen in der Vesuv-Lava von 1872. SCACCHI (*Mem. Acad. Napoli* 1, Nr. 5, 1883 bzw. 1886).

*Molybdänglanz*. Molybdänit, Wasserblei.  $\text{MoS}_2$ . Hexagonal (?). In Felsen, auf Zinnerzlagernstätten und Magneteisenlagern: Gotthard, Schlackenwald und Zinnwald (Böhmen), Arendal, Altenberg und Ehrenfriedersdorf (Sachsen) und an anderen Orten. Schon erwähnt bei DIOSCORIDES; PLINIUS; AGRICOLA; WALLERIUS (*Mineralogia* 1747, 131); LINNAEUS (*Systema Naturae* 1748, 1768); CRONSTEDT (*Mineralogie* 1758, 139); SCHEEL (Opuscula 1, (1778); HELM (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1782, 1788 bis 1793); KIRWAN (*Elem. of Miner.* 1796); BRONGNIART (*Traité élément. Minér.* 2, (1807) 92); WEBSKY (48. Jahresber. Schles. Ges. 42; J. B. 1870, 1272); SCHULTEN (*Geolog. Föreningsen i Stockholm Förh.* 11, (1889) 401); JANNASCH u. WASOWICZ (*J. prakt. Chem.* [2] 45, 94, 101; J. B. 1892, 2501); TURNER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 5, 421; C.-B. 1898 II, 226); ZAMBONINI (*Z. Kryst.* 40, 206; C.-B. 1905 I, 952); NEUMANN (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 1186; C.-B. 1906 I, 74); GILBERT (*Z. öffentl. Chem.* 12, 263; C.-B. 1906 II, 913); BRAUNS (*C.-B. Miner.* 1908, 97; C.-B. 1908 I, 1321); DANA (a. a. O., 41).

*Powellit*.  $\text{CaMoO}_4$  (auch  $\text{CaWO}_4$  ist anwesend). Tetragonal. Fundort Peacock-Erzgang im Distrikt der „Seven Devils“ Mine im westlichen Idaho. MELVILLE (*Am. J. sci. (Sill.)* 41, (1891) 138); SCHALLER (*Z. Kryst.* 44, (1907) 9; C.-B. 1908 I, 62); DANA (a. a. O., 989).

*Wulfenit*. Gelbbleierz, Molybdänbleispat.  $\text{PbMoO}_4$ . Tetragonal. Vorkommen: Bleiberg und Schwarzenbach in Kärnten, Ruskitza, Rézbánya, Szaska, Moldava, Annaberg, Schneeberg, Badenweiler u. a. O. Analysen: JOST (*Z. Kryst.* 7, (1883) 592); SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* 20, (1855) 245); ALLEN (*Chem. N.* 44, (1881) 203); REINITZER (*Z. Kryst.* 8, (1884) 587); s. auch DANA (a. a. O., 5. Aufl., S. 608). Siehe ferner v. BORN (*Lithophylacium Bornianum* 1, (1772) 90); v. JACQUIN (*Miscell. Austr.* 2, (1781); WULFEN (*Abhandl. K. Bleisp.* 1785); DE LISLE (*Cristall.* 3, (1783) 387); WERNER (*Bergm. J.* 1789, 384); KIRWAN (*Elem. of Miner.* 2, (1796) 212); HAÜY (*Traité de Minér.* 3, (1801) 353); BEUDANT (*Handb.* 2, (1832) 664); v. HÄNDIGER (*Handb. bestimm. Mineralogie* 1841, 504); WÖHLER (*Ann.* 102, (1857) 383); DAUBER (*Pogg.* 107, (1859) 267); DES CLOIZEAUX (*De l'emploi des propriétés opt. biréf. en Minér.* 2, (1859) 18); SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* [I] 63, (1871) 176, 184; *N. Jahrb. Miner.* 1871, 163, 637; *Chem. N.* 23, 230, 246; *Proc. Roy. Soc.* 19, 451); HÖFER (*N. Jahrb. Miner.* 1871, 80); SILLIMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 6, 128; J. B. 1873, 1184); FRENZEL (*N. Jahrb.*

*Miner.* 1873, 946); ZERREUNER (*Miner. Mitt.* 1874, 91; *N. Jahrb. Miner.* 1874, 634; *J. B.* 1874, 1271); KOCH (*Z. Kryst.* 6, (1882) 389); v. KOKSHAROFF (*Miner. Rubl.* 8, 408); v. ZEPHAROVICH (*Z. Kryst.* 8, (1884) 583); TACCONI (*Z. Kryst.* 32, 498; *C.-B.* 1900 II, 137); MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, 245; *C.-B.* 1900 II, 445); PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] 9, II, 13; *C.-B.* 1900 II, 543); GOODENOUGH (*Privat-Mitt.*) bei DANA (a. a. O., 991); DANA (a. a. O., 989).

### C. Verarbeitung der natürlichen Molybdänverbindungen auf Molybdat bzw. $\text{MoO}_3$ .

a) *Aus Molybdänglanz.* — 1. Man erhitzt Stücke Molybdänglanz in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glase im Luftstrom, bis alles oxydiert und das  $\text{MoO}_3$  sublimiert ist. WÖHLER (*Ann.* 100, 376; *J. B.* 1856, 374). — 2. Man röstet den mit einem gleichen Vol. reinen Sandes gemischten fein zerriebenen Molybdänglanz in Anteilen von 150 g auf einer flachen Eisenschale unter Umrühren, bis die M. gelb geworden ist, und zieht das gebildete  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  aus. Der Rückstand wird, falls er noch  $\text{MoS}_3$  enthält, aufs neue geröstet. Aus der Lsg. fällt man vorhandenes Cu durch Eintropfen von nicht zu viel  $\text{NH}_4\text{HS}$ , filtriert, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand wieder in verd.  $\text{NH}_3$ , filtriert die ungelöst bleibenden Verunreinigungen ab und verdampft die Lsg. bis zur Kristallisation des Ammoniummolybdats. BRUNNER (*Dingl.* 150, 372; *J. B.* 1858, 156). WÖHLER (*Mineralanalyse, Göttingen* 1861, 149). SVANBERG u. STRUVE dampfen die ammoniakalische Lsg. nach Zusatz von etwas überschüssigem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ein und glühen den Rückstand im Platintiegel. Beim Auflösen in W. bleiben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und CuO zurück. Die Lsg. wird aufs neue zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 2 T. S im Porzellantiegel schwach geblüht, bis S völlig weggebrannt ist. Man kocht mit W. aus, dekantiert fast siedend und kocht, um  $\text{H}_3\text{PO}_4$  völlig auszuziehen, das rückständige  $\text{MoS}_3$  wiederholt mit W. und etwas  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aus, bis es rein schwarz ist; dann behandelt man es mit HCl-haltigem, schließlich mit h. W. So wird es sehr fein verteilt erhalten und liefert beim Rösten wie auch beim Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  reines  $\text{MoO}_3$ . SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848 I, 9). — 3. Durch Verpuffen von Molybdänglanz mit  $\text{KNO}_3$ , Auslaugen, Auskristallisierenlassen der Salze und Versetzen der konz. Mutterlauge mit  $\text{HNO}_3$ . LUCHS (*Arch. Pharm.* [2] 93, 293; *J. B.* 1858, 156).

b) *Aus Gelbbleierz.* α) *Durch Zersetzung mit Säuren.* — 1. Man behandelt das fein gepulverte Erz zur Entfernung von  $\text{ZnCO}_3$  und FeO (oder  $\text{CaCO}_3$ , ULLIK) längere Zeit unter öfterem Umrühren mit verd. HCl, wäscht durch Dekantieren und zersetzt hierauf Erhitzen mit konz. HCl. Die M. wird zur Trockne verdampft, zerrieben und mit  $\text{NH}_3$  digeriert, wobei sich neben unlöslichem basischen Bleichlorid Ammoniummolybdat bildet, dessen Lsg. abfiltriert und zur Kristallisation verdunstet wird. Die Mutterlauge von den Kristallen oder auch die ganze Salzlösung gibt beim Versetzen mit  $\text{HNO}_3$ , Verdunsten zur Trockne und Ausziehen mit W. ungelöst bleibendes  $\text{MoO}_3$ . WÖHLER (*Mineralanalyse*, 146). ULLIK (*Ann.* 144, 205; *J. B.* 1867, 225) beseitigt das  $\text{PbCl}_2$  möglichst durch Auskristallisieren, den Rest des Pb durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und reinigt die Lsg. des Ammoniumsalzes durch Eintropfen von  $\text{NH}_4\text{HS}$ . — 2. Man erhitzt das fein gepulverte Erz in Anteilen von etwa 2.5 kg mit dem  $1\frac{1}{4}$ -fachen Gewicht konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Eisen- oder Porzellanschalen unter gutem Umrühren, bis es vollkommen weiß geworden ist, und hierauf bis zum anfangenden Verdampfen der Säure, wodurch ein blauer Brei gebildet wird. Dieser wird zur Abscheidung des  $\text{PbSO}_4$  nach dem Erkalten mit viel W. vermischt, worauf man die Lsg. der  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  abgießt, filtriert und unter Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$  bis zum anfangenden Verdampfen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet. Hierbei scheidet sich  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  als weißer Nd. ab, daher beständig umgerührt werden muß. Nachdem die meiste  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht ist, verdünnt man die M. mit W., filtriert  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ab und wäscht, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser. Aus dem Filtrat und dem Waschwasser erhält man durch neues Verdunsten noch etwas  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Die so erhaltene Säure ist phosphorsäurefrei; ihre Menge beträgt

34.9% des von Karbonaten befreiten Gelbbleierz. ELBERS (*Ann.* **83**, 215; *Wöhler's Mineralanal.*, 147; *J. B.* **1852**, 373). — DELFFS (*Pogg.* **85**, 450; *J. B.* **1852**, 371) zersetzt das Gelbbleierz mit  $\text{HNO}_3$ ; weniger zweckmäßig. ELBEES. VON WICH.

β) *Durch Zersetzung mit Alkalikarbonaten.* — Man schmilzt das gepulverte Erz mit dem gleichen Gewicht  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einem eisernen oder hessischen Tiegel, gießt die geschmolzene M. mit der Vorsicht aus, daß das Salz von darunter befindlichem  $\text{PbO}$  möglichst getrennt wird, löst es in h. W., fällt eine kleine Menge  $\text{Pb}$  durch ein Gemisch von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und verdampft das Filtrat mit überschüssiger  $\text{HNO}_3$  zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man  $\text{NaNO}_3$  durch Auswaschen, wobei  $\text{MoO}_3$  ungelöst bleibt. CHRISTL (*Dingl.* **124**, (1852) 398). ELBERS setzt zur Schonung des eisernen Tiegels  $\frac{1}{3}$  T. Eisenfeile zu. Oder er schmilzt, um die leicht erfolgende Durchbohrung des (hessischen) Tiegels zu verhindern, das Erz mit demselben Gewicht verkohlten Weinstein, wodurch das Blei metallisch abgeschieden, aber kein  $\text{MoO}_3$  reduziert wird. So wird zwar etwas weniger, aber reineres  $\text{MoO}_3$  erhalten. ELBERS.

γ) *Durch Zersetzung mit Alkalisulfiden.* — Man schmilzt das gepulverte Erz mit gleichviel verkohltem Weinstein und ebensoviel S zusammen, löst das gebildete Natriummolybdänsulfid in W. und fällt durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{MoS}_3$ . Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen in einem bedeckten Tiegel hinterläßt es kristallinisches  $\text{MoS}_2$ , aus dem, wie aus dem Molybdänglanz,  $\text{MoO}_3$  erhalten wird. WÖHLER (*Mineralanalyse, Göttingen 1861*, 147). Auch durch Kochen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Schwefel, MAURITH (*Jahrb. prakt. Pharm.* **23**, 138; *J. B.* **1851**, 348), mit Natronlauge und Schwefelblumen, WÖHLER (*Ann.* **95**, 374; *J. B.* **1855**, 373), durch Übergießen mit wss.  $\text{NH}_3$  und Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ , WICKE (das.), durch Schmelzen mit Schwefelleber, WITTSTEIN (*Repert.* [2] **73**, 155; *J. B.* **1852**, 371) läßt sich das Gelbbleierz zerlegen. — BUCHNER u. MAHLA (*Ann.* **83**, 320; *J. B.* **1852**, 374) erhitzen das mit Kienruß gemengte Erz im trocknen Cl, trennen  $\text{MoCl}_5$  von beigemengtem Bleichlorid durch A., verdunsten die alkoh. Lsg. und oxydieren mit  $\text{HNO}_3$ . S. über die Darstellungsweisen auch von WICH (*Ann.* **118**, 43; *J. B.* **1861**, 237).

Aus dem nach einigen dieser Methoden gewonnenen Ammoniummolybdat wird durch Übersättigen mit  $\text{HNO}_3$ , Abdampfen und Auswaschen mit W.  $\text{MoO}_3$  als ungelöst bleibender Rückstand erhalten. — Oder man röstet das Ammoniumsalz in dünner Schicht auf flachen Porzellanschalen, wobei jedoch das zurückbleibende  $\text{MoO}_3$  einen Stich ins Gelbgrüne oder Graugrüne zeigt. ULLIK (*Ann.* **144**, 205; *J. B.* **1867**, 225). — S. auch bei  $\text{WO}_3$ .

Über Verarbeitung von Molybdänglanz auf metallisches Mo s. bei D. (17) u. (18) S. 880.

**D. Darstellung.** — 1. Man erhitzt in einem Porzellanrohr  $\text{MoO}_3$  in trockenem H und läßt darin erkalten. BERZELIUS. Hierbei wendet BERZELIUS Weißglut, WÖHLER (*Ann.* **94**, 372; *J. B.* **1855**, 373) starke, RAMMELSBERG (*Pogg* **127**, (1866) 284) mehrstündige Rotglut, DEBRAY zuerst niedrige Temp., dann Weißglut an. Arbeitet man bei  $600^\circ$ , so können kleine Mengen von reinem Mo in wenigen Stunden hergestellt werden. (Einzelheiten im Original.) GUICHARD (*Compt. rend.* **125**, 105; *C.-B.* **1897** II, 470; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 902). Um Mo völlig rein zu erhalten, darf  $\text{MoO}_3$  nicht in Porzellan oder Glas, aus denen es Spuren von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufnimmt, sublimiert worden sein, sondern nur in Pt. Das sehr voluminöse sublimierte  $\text{MoO}_3$  wird in Ammoniummolybdat verwandelt und durch Glühen als dichtes  $\text{MoO}_3$  wiedererhalten. Man benutzt H, der durch eine lange Schicht von glühendem Cu gereinigt ist, zuerst bei sehr niedriger, dann bei einer zum Weichwerden des Porzellans fast hinreichenden Hitze, und Röhren von unglasiertem Porzellan. Pt würde sich mit Mo legieren (s. v. D. PFORDTEN und VANDENBERGHE unten), aber auch bei Anwendung von Porzellan sind die Teile des Mo, die das Porzellan berührten, unrein geworden und müssen entfernt werden. DEBRAY (*Compt. rend.* **56**, (1863) 732). Nach L. MEYER u. HAASS (*Ber.* **6**, (1873) 991), sowie nach LIECHTI u. KEMPE (das.) gelingt es durch H allein schwer, ganz sauerstoffreies Mo zu erhalten, leicht dagegen durch Erhitzen des unvollständig reduzierten Mo in trockenem HCl

(vgl. unten). Eine ausführliche Kritik dieser Darst. (1) und ihrer Modifizierungen s. bei VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385). — 2.  $\text{MoO}_3$  wird in einer dünnen Röhre aus Kalk mit einer Knallgasflamme erhitzt, darauf etwa 10 Minuten lang ein intensiver H-Strom durch die Röhre geleitet. WARREN (*Chem. N.* **70**, 102; *J. B.* **1894**, 592). — 3.  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  läßt sich leichter als  $\text{MoO}_3$  in H zu Mo reduzieren, am schnellsten im elektrischen Ofen. Am einfachsten legt man die Substanz direkt in eine Aushöhlung am oberen Ende der einen Kohle ein. ROGERS u. MITCHELL (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 350; *C.-B.* **1900** II, 366). — 4. Durch Reduktion der Oxyde bei  $800^\circ$  durch ein Gemisch von H und Wasserdampf mit einem dem Atmosphärendruck gleichen Gesamtdruck, wenn der Druck des Wasserdampfes in dem Gemenge kleiner ist als 350 mm. GUICHARD (*Compt. rend.* **131**, (1900) 998; *C.-B.* **1901** I, 165). — 5. Man bringt  $\text{MoO}_3$  in den Kreis der Children'schen Batterie. CHILDREN. — 6. Durch Elektrolyse einer alkal. Lsg. von  $\text{MoO}_3$  bei Ggw. von KCN will JUNOT (*Instit.* **1853**, 97; *J. B.* **1853**, 335) Mo erhalten haben. — 7. Durch heftiges Weißglühen irgendeines der Oxyde des Mo, des Ammoniummolybdats oder des sauren Kaliummolybdats im Kohlentiegel. Die Reduktion erfolgt leicht auch schon vor dem Lötrohr auf Kohle unter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , allein zum Zusammenschmelzen ist heftige Hitze nötig. BERZELIUS. Das so erhaltene Mo enthält 4% bis 5% C und läßt sich erst beim Schmp. des Rh vor dem Knallgasgebläse zusammenschmelzen, wobei man ein Gemenge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und CaO als Schmelzmittel anwendet. DEBRAY (*Compt. rend.* **46**, 1098; *J. B.* **1858**, 157). Aus  $\text{MoO}_3$  vor dem Knallgasgebläse will CLARKE Mo erhalten haben. — 8. Beim Glühen von Erdalkalimolybdaten mit C auf  $1000^\circ$  bis  $1400^\circ$  spaltet sich Erdalkalioxyd ab, das durch HCl entfernt wird, während Mo unter Entw. von CO gebildet wird. Bei Anwendung von Alkalimolybdaten erhält man gleichzeitig Alkalimetall. So aus Calciummolybdat dargestelltes Mo enthält etwa 3% ( $8\%$  in einer bei  $100^\circ$  getrockneten Probe, VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385)) C als Karbid. STERNBERG u. DEUTSCH (*D. R.-P.* 69704 (1890); *Dingl.* **289**, (1893) 288; *Ber.* **26**, (1893) 902 (Ref.); *J. B.* **1893**, 564; s. a. *St. u. Eisen* **1893**, Nr. 16). — 9. 300 g  $\text{MoO}_2$ , das aus pulvrigem reinem Ammoniummolybdat durch  $1\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen in einem schwer schmelzbaren Tiegel im Perrot-Ofen dargestellt ist, werden mit 30 g fein zerriebener Zuckerkohle gemischt und in einem Kohlentiegel 5 bis 6 Min. mit 800 Amp. und 60 Volt behandelt. Wenn Mo nicht vollkommen schmilzt und eine feste Schicht zwischen Tiegel und Schmelzfluß bleibt, ist das Mo kohlenstofffrei. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). S. a. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1225; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 857) und bei Molybdänkarbid. S. auch VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385). — 10. Man erhitzt 1 T.  $\text{MoO}_3$  mit 1.5 T. KCN in einem lutierten Porzellantiegel, der in einen zweiten mit Tierkohle gefüllten Porzellantiegel eingesetzt ist, 12 Stunden auf Weißglut. Die Operation scheint mit nur 0.7 g  $\text{MoO}_3$  ausgeführt zu sein. LOUGHLIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **45**, 131; *J. B.* **1868**, 220; **1869**, 288). — 11. Durch Schmelzen von  $\text{MoO}_2$  mit der ber. Menge Bor im elektrischen Ofen in einem Magnesiatiegel. DU JASSONNEIX (*Compt. rend.* **143**, 169; *C.-B.* **1906** II, 668). — 12. In einem elektrischen Ofen mit vertikalen Elektroden wird ein Gemisch von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und CaO geschmolzen und das Gemenge des zu reduzierenden Oxyds mit Si hinzugefügt. Das entstehende  $\text{SiO}_2$  wird verschlackt. Das Mo enthält etwa 2% Si und auch Kohlenstoff. NEUMANN (*Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1669). — 13. Aus 100 g  $\text{MoO}_3$ , 38 g Al (Feilspänen) und 50 g  $\text{CaF}_2$  (als Flußmittel zur Mäßigung der Rk.) nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren. Der das Rk.-Gemisch enthaltende hessische Tiegel von dreikantiger Form wird übers Kreuz in einen etwas größeren hineingestellt, der Zwischenraum der beiden Tiegel mit sogen. Eisenthernit (Gemisch von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Al) ausgefüllt und das Ganze in einem Sandhaufen gut isoliert. Unmittelbar nach Einleiten der Rk. in dem Gemisch von  $\text{MoO}_3$  und Al wird der Eisenthernit entzündet und dadurch eine sehr langsame Abkühlung der Molybdänschmelze veranlaßt. Erhalten

50 bis 60 g Mo (ber. 67). ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311). — 14. Die aluminothermische Darst. wird außerordentlich vereinfacht, wenn man statt  $\text{MoO}_3$  das nicht flüchtige  $\text{MoO}_2$  verwendet. In einem in Sand eingebetteten Thontiegel wird ein Gemisch von 80 g  $\text{MoO}_2$  und 21 g Al-Pulver durch Entzündungsgemisch und Zündkirsche in Rk. gebracht. Ausbeute an geschmolzenem Mo 52 g (93%). BILTZ u. GÄRTNER (*Ber.* **39**, (1906) 3370). Auch Legierungen von Ca, Mg und Al sind zur Reduktion des  $\text{MoO}_3$  brauchbar. WATTS u. BRECKENBRIDGE (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 237). — 15. Aus 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  und 3 At. Mischmetall (einer Legierung sämtlicher Cerit- und Yttermetalle). Von dem Gemenge wurden 70 g auf einmal abgebrannt (Zündungsgemisch und Anordnung s. Original). Die Wrkg. ist sehr heftig. Ist Mischmetall im Überschuß, so erhält man Legierungen desselben mit Mo. WEISS u. AICHEL (*Ann.* **337**, (1904) 370; *C.-B.* **1905** I, 334). — 16. Durch Glühen der Molybdänchloride in trockenem Wasserstoff. WÖHLER (a. a. O.). — 17. Erhitzen von Molybdänit im MOISSAN'schen Ofen während 5 Min. durch 900 Amp. und 50 Volt. Enthält so nur ein wenig Eisen. GUICHARD (*Compt. rend.* **122**, 1270; *J. B.* **1896**, 600; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620). — 18. Durch langsames Zusammenschmelzen von Molybdänglanz (3 Mol.) und  $\text{CaO}$  (4 Mol.) unter Zusatz von  $\text{CaF}_2$  als Flufmittel im elektrischen Ofen. Es kann wohl auch jeder andere Ofen mit genügend hoher Temp. benutzt werden. MUTHMANN u. MAI (*Ann.* **355**, 100; *C.-B.* **1907** II, 1152). — 19. Aus künstlichem  $\text{MoS}_2$  und  $\text{MoS}_3$  sowie natürlichem Molybdänglanz in trockenem Wasserstoff. VON DER PFORDTEN (*Ber.* **17**, (1884) 731; *J. B.* **1884**, 413). Nach VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385) ist diese Methode nur genügend, wenn es sich darum handelt, im Gang einer Analyse einige Centigramme Molybdänsulfid zu zersetzen. — 20. Aus Molybdänamalgame durch Abdestillieren des Hg in der Luftleere bei niedriger Temp. FÉRÉE (*Compt. rend.* **122**, (1896) 733; *J. B.* **1897**, 895). — 21. Notiz über Darst. von Mo mit Hilfe fl. Luft bei STAVENHAGEN (*Ber.* **32**, (1899) 3065); s. a. STAVENHAGEN u. SCHUCHARD (*Ber.* **35**, (1902) 909).

**E. Physikalische Eigenschaften.** — Nach (1) reduziertes, nachher im Kohlentiegel beim Schmp. des Rh geschmolzenes Mo, das 4% bis 5% C enthält, ist weiß, fast silberglänzend, härter als Topas, durch Borphpulver nicht polierbar. DEBRAY. Aschgraues Pulver, das sich an der Luft nicht verändert, durch den Strich Metallglanz annimmt und die Elektrizität leitet. BERZELIUS. Mattem Ag ähnliches Metallblech. WÖHLER. — Nach (6) stahlgrau. — Nach (7) silberweiß, stark metallglänzend. Kleine Teilchen lassen sich breit drücken, ohne zu zerspringen. Ritzt 12-lötiges Silber, schmilzt selbst im heftigsten Essenfeuer nur unvollkommen, so daß man es nur zu kleinen Massen vereinigt erhält. BUCHOLZ. Das reine Molybdän scheint in den höchsten Temp. unschmelzbar. DEBRAY. — Nach (10) silberglänzend. LOUGHLIN. — Nach (11) (rein) hämmer- und feilbar; ritzt Glas nicht. Du JASSONNEIX. — Nach (15) Kugeln von silberweißer Farbe und kristallinischem Bruch. Nicht magnetisch. WEISS u. AICHEL. — Nach (16) bildet es an der dem Glase anliegenden Seite eine glänzende hellstahlfarbene, an der anderen Seite eine matt zinnweiße Schicht, die sich leicht vom Glase abtrennen läßt und eine gewisse Geschmeidigkeit zeigt. WÖHLER. — Nach (18) vollkommen schwefelfrei, sehr hart, wenn es aus eisenhaltigem Glanz, viel weicher, wenn es aus mit HCl ausgekochtem Glanz dargestellt wird. MUTHMANN u. MAI. — *Dichte* des reinen Mo 9.01 (so auch nach (11), Du JASSONNEIX); dehnbar und polierbar; läßt sich in der Hitze schmieden; Quarz und Glas werden nicht geritzt. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). Nach (1) D. 8.6, DEBRAY; nach (7) 7.5, HJELM, 8.62, BUCHOLZ; nach (10) 8.56. LOUGHLIN. *Härte* (in Graden der Skala von MOHS) 8.5. RYDBERG (*Z. physik. Chem.* **33**, 353; *C.-B.*

1900 I, 1197). Quotient aus *Atomvolumen* durch At.-Gew. (das ist der reziproke Wert der Dichte  $\frac{1}{D}$ ):  $\frac{1}{D} \times 100 = 11.5$ . DONATH u. MAYRHOFER (*Ber.* **16**, 1588; *J. B.* **1883**, 26). — Mo bei Beziehungen von Sättigungskapazität und At.-Gew. der Elemente: RYDBERG (*Ber.* **19**, 383 (Ref.); *J. B.* **1886**, 55). — Über *Zusammendrückbarkeit* s. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1142).

*Spektrum* der Phosphorsäureperle und der Borsäureperle mit Molybdänoxyd: HORNER (*Chem. N.* **29**, 66; *J. B.* **1874**, 153).

*Spezifische Wärme*: 0.07218 zwischen 0° und 100°, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **73**, (1840) 5) nach DEFACQZ u. GUICHARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 139; *C.-B.* **1901** II, 761); zwischen 93.25° und 444° (99.78%ige Probe) 0.070 bis 0.076, DEFACQZ u. GUICHARD; zwischen der Temp. der fl. Luft und Zimmertemperatur 0.062. NORDMEYER (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **6**, 202; *C.-B.* **1908** I, 1826). — Über Best. der spez. Wärme s. a. NORDMEYER u. BERNOULLI (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **5**, 175; *C.-B.* **1907** II, 10). — *Oxydationswärme*: Mo (fest) + 3 O (Gas) = MoO<sub>3</sub> (fest) + 166.14 Kal. bei konstantem Volumen, bzw. + 167 Kal. bei konstantem Druck. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 1166; *C.-B.* **1904** I, 352). — Von 150 g Mo destillierten bei 700 Amp. und 110 Volt in 10 Minuten 0 g, in 20 Minuten 56 g. MOISSAN (*Compt. rend.* **142**, 425; *C.-B.* **1906** I, 992).

*Magnetische Eigenschaften* (kompakte Metallstücke):  $\chi \times 10^6 = +2.15$ ;  $k \times 10^6 = +0.024$ . Die Angabe für die atomare magnetische Suszeptibilität  $k$ , den Atommagnetismus, bezieht sich auf 1 g-At. in 1 Liter. Unter  $\chi$  ist die Magnetisierungszahl mitgeteilt. MEYER (*Wied. Ann.* **68**, 324; *C.-B.* **1899** II, 163; s. auch *Monatsh.* **20**, 369; *C.-B.* **1899** II, 740 u. 741).

**F. Chemisches Verhalten.** 1. *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Verändert sich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft nicht; in ihr erhitzt, wird er braun, dann blau, schließlich weiß, und zwar bei genügendem Erhitzen unter Erglimmen, Rauchen und B. von kristallinischem MoO<sub>3</sub>. BERZELIUS. Auf der Kohle in der inneren Lötrohrflamme bleibt Mo unverändert, in der äußeren Flamme beschlägt es die Kohle ziemlich nahe der erhitzten Stelle teils mit durchsichtigen, glänzenden Kristallschuppen, teils mit einem Pulver von MoO<sub>3</sub>. PLATTNER. — Zementiert sich leicht in Ggw. von Kohle und wird dabei härter als Bergkristall. (Kohlehaltiges Mo wird umgekehrt weich, wenn es in Ggw. von MoO<sub>2</sub> erhitzt wird.) Von C und Si freies Mo oxydiert sich kaum bei Dunkelrotglut. — Über Dunkelrotglut läuft es an und oxydiert sich bei 650° zu MoO<sub>3</sub>. Letzteres wird auch (gut kristallisiert) bei längerem Erhitzen von Mo im Porzellantiegel und neben blauem Oxyd beim Verbrennen von Mo in der Knallgasflamme erhalten. Bei 500° bis 600° entzündet sich Mo in O und brennt darin weiter. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). — Das nach (20) gewonnene Mo ist selbstentzündlich, verliert jedoch diese Eigenschaft durch Erhitzen über 400°. FÉRÉE.

2. *Verhalten gegen Wasserstoff und Wasser.* — H wirkt selbst bei hoher Temp. nicht; Mo hält H nicht durch Adsorption fest. VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 397). — Wasser wirkt nicht oxydierend. BUCHOLZ. BERZELIUS. Mo bleibt in Berührung mit einem CO<sub>2</sub>-haltigen W. längere Zeit unverändert. MOISSAN. Zersetzt glühend den Wasserdampf und bildet zuerst blaues Oxyd, dann MoO<sub>3</sub>. REGNAULT. Wasserdampf oxydiert erst bei 700°. Durch allmähliche Oxydation von Mo in Wasserdampf oder in Gemischen von Wasserdampf und H entstehen andere wasserfreie Oxyde als MoO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub> nicht. GUICHARD (*Compt. rend.* **131**, (1900) 998; *C.-B.* **1901** I, 165).

3. *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — N wirkt nicht, VANDENBERGHE; gibt selbst bei hoher Temp. keine Verb., MOISSAN; wirkt auf das nach (20) erhaltene Mo bei gewöhnlicher Temp. und bei geringem Erwärmen nicht.

FÉRÉE. — Über Oxydation des Mo in der Kälte in Ggw. von Ammoniak s. MATIGNON u. DESPLANTES (*Compt. rend.* **140**, 853; *C.-B.* **1905** I, 1211). — Mo (möglichst fein verteilt) liefert beim Erhitzen in NO (nicht über beginnende Glühhitze) je nach der Dauer  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  und schließlich  $\text{MoO}_3$ . EMICH (*Monatsh.* **15**, 375; *J. B.* **1894**, 440). — Reagiert mit NO lebhaft unter B. von  $\text{MoO}_3$ ; ebenso wirkt  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$ . EHRENFELD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 381; *J. B.* **1895**, 856). — Wird in  $\text{NO}_2$  ohne vorangegangenes Erwärmen glühend unter B. von Oxyden und eines Nitrids. FÉRÉE. — S wirkt selbst bei  $440^\circ$  nicht ein, dagegen bildet  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $1200^\circ$  amorphes bläulichgraues Sulfid, das sich genau wie Molybdänglanz verhält. MOISSAN. Mit  $\text{SO}_2$  entsteht  $\text{MoO}_2$ , während S sublimiert. EHRENFELD. — Das nach (20) dargestellte Mo wird in  $\text{SO}_2$  glühend unter B. von Sulfid und Oxyd.  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt bei gewöhnlicher Temp. und geringem Erwärmen nicht ein. FÉRÉE.

4. *Halogene.* — Jod wirkt nicht auf glühendes Mo. BERZELIUS. MOISSAN. Beim Erhitzen von Mo in Bromdampf bilden sich verschiedene Bromide und bei lufthaltigem Br oder sauerstoffhaltigem Mo verschiedene Oxybromide. Ähnlich verhält sich Mo gegen Chlor. BLOMSTRAND. Br und Cl wirken träger als Fluor. MOISSAN. Chlorwasser wirkt oxydierend und auflösend. BERZELIUS. Mit Fl gibt gepulvertes Mo ein flüchtiges Fluorid. MOISSAN.

5. *Phosphor, Bor, Kohlenstoffverbindungen und Silicium.* — P gibt selbst bei hoher Temp. keine Verb. mit Mo. Bor verbindet sich im elektrischen Ofen zu einer eisengrauen Legierung, deren Hohlräume mit prismatischen Nadeln erfüllt sind. Unter denselben Bedingungen entsteht ein vor dem Knallgasgebläse unschmelzbares Silicid.  $\text{PCl}_5$  bildet ein flüchtiges Chlorid, das sich an feuchter Luft bläut. Dieselbe Rk. geben auch die meisten Verbb. des Mo. MOISSAN.  $\text{CO}_2$  wird durch Mo (und auch durch dessen niedrige Oxyde) reduziert, Mo wird durch  $\text{CO}_2$  unter B. von CO oxydiert. VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 397). Durch  $\text{COCl}_2$  bildet sich bei  $150^\circ$  bis  $200^\circ$  eine gallertartige Verb., manchmal auch sofort von fester Konsistenz. Sie zers. sich mit W. sehr energisch und enthält im Mittel 35.54% Mo und 53.16% Cl. Durch Erhitzen von Mo in einer Dampfatmosfera von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  entsteht  $\text{Mo}_5\text{S}_8\text{Cl}_9$ . SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 63). Methylamin ist inaktiv, das entweichende Gas enthält etwas HCN, das durch Zers. des Amins entstand. EHRENFELD. — Auf das nach (20) dargestellte Mo wirkt  $\text{CO}_2$  bei gewöhnlicher Temp. und geringem Erwärmen nicht ein. Dagegen wird CO bei geringem Anwärmen unter plötzlichem Glühen des Mo, Absorption des O und Kohleabscheidung zersetzt. FÉRÉE.

6. *Alkalien, Alkalikarbonat und Oxydantia.* — Sd. wss. KOH wirkt nicht oxydierend, BUCHOLZ, BERZELIUS; geschmolzenes langsam. BERZELIUS. Erhitztes  $\text{KNO}_3$  oxydiert heftig. BERZELIUS. Wirkt weniger heftig als  $\text{KClO}_3$ . Wirft man ein Stückchen Mo auf schmelzendes  $\text{KClO}_3$ , so beginnt es zu brennen unter starker Erhöhung der Temp. Eine Mischung von Mo mit Bleiperoxyd entflammt beim Erhitzen. MOISSAN.

7. *Säuren.* — L. in  $\text{HNO}_3$  unter Entw. nitroser Dämpfe, in erhitzter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entw. von  $\text{SO}_2$ , und zwar bei kleineren Mengen dieser Säuren als  $\text{MoO}_2$ , bei mehr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als blaues Oxyd, bei mehr  $\text{HNO}_3$  als Molybdänsäure, die sich zum Teil abscheidet. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl gemischte  $\text{HNO}_3$  bewirkt schnell Oxydation und Lsg. HFl, HCl und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken nicht. BUCHOLZ. BERZELIUS. HFl wirkt erst bei Ggw. von etwas  $\text{HNO}_3$  ein. Gemische beider Säuren lösen vollkommen zu einer rosafarbenen Fl., die mit

$K_4Fe(CN)_6$  keinen Nd., wohl aber eine tiefrotbraune Färbung hervorbringt. Nach einigen Stunden gelatiniert die Masse. MOISSAN. Mo wird von verd. Säuren nur langsam angegriffen, in konz.  $H_2SO_4$  dagegen ziemlich schnell mit blaugrüner Farbe gelöst. ROSENHEIM u. BRAUN. 70<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige  $HNO_3$  wirkt weniger leicht ein als schwächere (etwa 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige);  $NH_3$ , sowie  $N_2O$  mit etwas N konnten nicht nachgewiesen werden. Nur 70<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige  $HNO_3$  liefert (unter starker Entw. von  $NO_2$ )  $MoO_3$  und einen rotbraunen Nd. von  $MoO_2$ . MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* **22**I, 384; *J. B.* **1892**, 603). Bei Einw. eines Überschusses von konz.  $H_2SO_4$  tritt bei etwa 160<sup>0</sup> eine schwache Entw. von  $SO_2$  ein; es entsteht eine grasgrüne Lsg., die bei stärkerer Konzentration einen Stich ins Bräunliche zeigt und eine schön olivengrüne Farbe annimmt. Diese bleibt, solange noch Mo vorhanden ist, vorausgesetzt, daß man die Temp. nicht zu hoch steigert; ist alles Metall gelöst, oder erhitzt man bis nahe zum Sdp. der  $H_2SO_4$ , so wird die Lsg. vorübergehend blau und dann farblos; das Endprodukt der Rk. ist also Molybdänsäure. Übergießt man in einem Proberröhrchen eine Messerspitze Mo mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  und erhitzt, so findet eine lebhaftere Rk. statt; unter Entw. von  $SO_2$  entsteht das blaue Oxyd, das sich jedoch sehr bald in Molybdänsäure verwandelt. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108).

8. *Metallsalze.* — Mo reduziert wss.  $FeCl_3$  und muß in dieser Lsg., sei es für sich oder als Doppelverbindung, sechswertig auftreten, was aus der Menge des reduzierten Fe hervorgeht. SMITH u. BURR (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 577; *J. B.* **1894**, 650). Verwandelt langsam  $FeCl_3$  in  $FeCl_2$  unter B. von  $MoCl_6$ ; nur bei Zusatz von wenig Mo verläuft der Prozeß nicht allzu langsam. EHRENFELD. Silberfluoride, Zinkfluoride, Bleifluoride werden ohne B. von flüchtigen Prodd. zersetzt. MOISSAN. L. in wss.  $AgNO_3$  unter Abscheidung von Silber. DE BENNEVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 735; *J. B.* **1894**, 648). Löslichkeit von Mo in den Na- oder Ammoniumsulfosalzen des Mo s. STORCH (*Ber.* **16**, 2015; *J. B.* **1883**, 1577). Einw. von metallischem Mo auf Lsgg. von verschiedenen Metallen s. SMITH (*Z. anorg. Chem.* **1**, 360; *J. B.* **1892**, 2552).

9. *Verschiedenes.* — Verf. zur Überführung von Mo in den *kolloidalen* Zustand s. KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905); *C.-B.* **1908**I, 1654). Verf. zur Peptisation des koagulierten kolloidalen Mo s. KUŽEL (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907**II, 1276). — Mo ist nach dem elektrochemischen Verhalten stets nur sechswertig. Es kann (unter sehr verschiedenen Bedingungen) in zwei Zuständen auftreten: aktiv und passiv. Den beiden Zuständen entsprechen zwei bestimmte Grenzwerte der EMK., zwischen denen unendlich viele Zwischenwerte existieren, den unendlich vielen dazwischenliegenden Oberflächenbeschaffenheiten des Metalls entsprechend. Aktiv stets in Berührung mit schon bei gewöhnlicher Temp. stark oxydierenden Lsgg., wie Chlorwasser, Bromwasser,  $HNO_3$ ,  $HClO_3$ . Für Lsgg. von sehr sauerstoffreichen Salzen muß die Temp. um so höher sein, je verdünnter die Lsg. ist. Als aktiv muß man auch den Zustand ansprechen, den das Mo in konz. Lsgg. von  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ,  $HFl$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $H_2SO_4$  annimmt, wenn es sich auch nur beim Kp. der Lsgg. auflöst. Doch zeigt es in diesen Lsgg. genau denselben maximalen Wert der EMK. wie in den Lsgg., die es glatt auflösen können. Der inaktive Zustand ist nur bei gewissen Stromdichten möglich; das zeigt den großen Einfluß dieser Größe auf die Oberflächenbeschaffenheit des Mo. (Weiteres s. Original.) MARINO (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 193; *C.-B.* **1905** II, 1158). Vgl. auch MUTHMANN u. FRAUNBERGER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1904**, 201; *C.-B.* **1904** II, 972).

10. *Analysen:*

	MOISSAN				WEISS u. AICHEL	
	99.98	99.37	99.89	99.87	99.93	
Mo						
C	0.00	0.01	0.00	0.00		
Schlacke	0.13	0.28	0.08	0.17		

GUICHARD				BILTZ u. GÄRTNER	
Nach (17)					
Mo	91.3	91.8	Mo <sub>2</sub>	98.6	98.3
Fl	2.1	2.1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.8
Gesamt-C	7.2	6.64	SiO <sub>2</sub>	0.7	0.8
Graphit	1.09				
ROSENHEIM u. BRAUN					
Mo	99.4	98.5	94.9*	93.8*	
Si		1.5	1.4	1.1	

Die erhaltenen Metallstücke waren von verschiedener Reinheit, enthielten aber stets über 80% metallisches Molybdän. ROSENHEIM u. BRAUN. \*) Etwas sauerstoffhaltig.

### G. Atomgewicht. 96.0. Internationale Atomgewichtskommission für 1910.

a) *Ältere Angaben.* — Durch Reduktion von MoO<sub>3</sub> in H erhielt DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 129; *J. B.* **1859**, 2) im Mittel von 6 Verss. 95.86, DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, 732; *J. B.* **1868**, 221) im Mittel von 3 Verss. 95.94 [O = 16; die Versuchsergebnisse nach dem Original berechnet, ergeben, vielleicht weil Druckfehler vorhanden, das Mittel 95.52]. Aus LIECHTI u. KEMPE'S Analysen von MoCl<sub>2</sub>, MoCl<sub>4</sub> und MoCl<sub>5</sub> berechnet L. MEYER (*Ann.* **169**, (1873) 360), aus dem angewandten Chloride und dem gefundenen AgCl 96.16 (Cl = 35.457, Ag = 107.93), aus dem gefundenen MoS<sub>2</sub> und AgCl 95.99 (S = 32.06. Cl u. Ag wie oben), aus dem angewandten Chloride und dem gef. MoS<sub>2</sub> (nur beim MoCl<sub>4</sub> und MoCl<sub>5</sub> zulässig und nur auf diese angewandt) 96.18, im Mittel aus sämtlichen 16 Berechnungen 96.1 (O = 16). Ältere Verss. von BERZELIUS (*Schw.* **22**, (1818) 51; **23**, (1818) 186), STANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848**, 1, 1; *J. B.* **1847/48**, 408), BERLIN (*J. prakt. Chem.* **49**, 444; *J. B.* **1850**, 307) führten durch wahrscheinlich weniger sichere Methoden zu etwa 92.

b) *Neuere Angaben.* — 96.18, durch Reduktion von MoO<sub>3</sub> in H zu Metall. RAMMELSBURG (*Ber.* **10**, 1776; *J. B.* **1877**, 21). — 95.527 (H = 1), 95.747 (O = 16), CLARKE (*Phil. Mag.* [5] **12**, 101; *Am. Chem. J.* **3**, 263; *J. B.* **1881**, 7). — 96.087 (O = 16), Mittel aus 10 Best.; Einw. von HCl-Gas auf wasserfreies Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Best. des gebildeten NaCl. SMITH u. MAAS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 280). — 95.729 (H = 1), auf acidimetrischem Weg aus MoO<sub>3</sub>. 95.735 (H = 1), durch Reduktion des MoO<sub>3</sub> zu Metall. SEUBERT u. POLLARD (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 434). — 96.069 (O = 16), Mittel aus 6 Best. VANDENBERGHE (*Mémoires couronnés Acad. Roy. des Sciences* [4] **56**, (1898) bei CLARKE (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 70; *C.-B.* **1901**, 745).

Über Beziehung des At.-Gew. des Mo zu At.-Geww. anderer Elemente s. DELAUNAY (*Compt. rend.* **109**, 526; *J. B.* **1889**, 108; *Compt. rend.* **145**, 1279; *C.-B.* **1908** I, 583).

H. Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen. a) *In der Beleuchtungstechnik.* JUST u. HANAMAN (*D. R.-P.* 154262 (1903); *C.-B.* **1904** II, 927). WOLFRAM-LAMPEN A.-G. (*D. R.-P.* 191883 (1906). *Zus.-Pat.* zu 184379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 80; *D. R.-P.* 198466 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1958). KUŽEL (*D. R.-P.* 192290 (1905); *C.-B.* **1908** I, 80). LUX (*D. R.-P.* 193920 (1905); *C.-B.* **1908** I, 688; *D. R.-P.* 194171 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1006). KUŽEL (*D. R.-P.* 194348 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1007; s. a. die *Zusatzpatente* zu No. 194348; (*D. R.-P.* 194707 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1008). DEUTSCHE GASGLÜHLICHT AKT.-GES. (AVERGES.) (*D. R.-P.* 194653 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1010). LUX (*D. R.-P.* 194894 (1906), *Zus.-Pat.* zu 193920 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1010). PLANCHON (*D. R.-P.* 194896 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1010). LOTTERMOSENER (*Chem. Ztg.* **32**, 311; *C.-B.* **1908** I, 1653).

b) *Zu Legierungen.* — Al-Mo-Legierung: MOISSAN (*D. R.-P.* 82624 (1894); *J. B.* **1895**, 781; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 1283; *J. B.* **1896**, 545); COMBES (*Compt. rend.* **122**, 1482; *J. B.* **1896**, 546); s. auch bei Mo und Al. — Legierungen von Mo mit Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Al u. a.: LA SOCIÉTÉ NÉO-MÉTALLURGIE MARBEAU, CHAPLET & Co. (*Engl. P.* 7847 (1895); *Chem. Ztg.* **20**, 768; *J. B.* **1896**, 547). — Fe-Mo-Legierung: THE ELECTROMETALLURGICAL COMPANY LIMITED (*D. R.-P.* 90746 (1896); *J. B.* **1897**, 817). — Legierungen mit W, U, Fe, Sb, Pb, Cr-W-Co, Ti-W, Ti-Cr-U: STAVENHAGEN u. SCHUCHARD (*Ber.* **35**, (1902) 909). — Legierungen mit Mn: ARRIVANT (*Compt. rend.* **143**, 235, 464; *C.-B.* **1906** II, 857, 1678). — Darst. im elektrischen Ofen: SARGENT (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 783; *C.-B.* **1901** I, 249). — S. ferner später und bei den anderen Metallen.

c) *In der Stahlindustrie.* — PRATT (*Min. Resources of the U. St.* 1903, 30; *N. Jahrb. Miner.* 1906 I, 355; *C.-B.* 1906 II, 464); VENATOR (*St. u. Eisen* 28; *C.-B.* 1908 I, 1099); HAENIG (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* 56, 177; *C.-B.* 1908 I, 2116); s. auch Bd. IV, Abt. 2 bei Eisen.

d) *Bei der Photographie.* — LIESEGANG (*Phot. Arch.* 36, 982; *J. B.* 1895, 303); NAMIAS (*Bayer. Ind.-Gew.-Bl.* 26, 529; *C.-B.* 1894 II, 792; *J. B.* 1894, 205; *Monit. scient.* [4] 19, 106; *C.-B.* 1905 I, 781); s. auch NIEVINGLOWSKI (*Jahrb. Phot.* 1895, 24; *J. B.* 1895, 286).

e) *Zu verschiedenen Zwecken.* — Zur Darst. von KCN: IWAN, BROMLAY u. KENDALL, STREATHAM (*Engl. P.* 3500 (1895); *Chem. Ind.* 19, 531; *J. B.* 1896, 476). — Zur Darst. von künstlichem Smaragd: HAUTEFEUILLE u. PERREY (*Compt. rend.* 106, 1800; *J. B.* 1888, 558). — In der Färberei: SOCIÉTÉ SCHEURER ET LAUTH (*Monit. scient.* [4] 10, 189; *Franc. P.* 253741 (1896); *J. B.* 1897, 893). — Zur Darst. grüner bis blauer molybdänhaltiger Farbstoffe: OTTO WICHARDT (*D. R.-P.* 167 122 (1904); *C.-B.* 1906 I, 622). — Zu Lederlacken: POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* 135, (1902) 880; *C.-B.* 1903 I, 64). — KENDALL (*Proc. Roy. Soc.* 36, 208; *Chem. N.* 49, 49; *J. B.* 1884, 244) benutzte bei einem seiner Elemente statt einer Röhre aus Pt eine solche aus Mo, das ebenfalls imstande ist, Wasserstoff hindurchzulassen. — Molybdän-salpetersäure (mit 5% MoO<sub>3</sub>) als Depolarisationsflüssigkeit an Stelle der HNO<sub>3</sub>: OPPERMANN (*Z. Elektrochem.* 1, 62; *J. B.* 1895, 341). — Über Verwendung s. auch bei J).

BOUCHER (*Chem. N.* 75, 99; *J. B.* 1897, 17) hielt irrthümlicherweise Mo im Fe für ein mögliches neues Element. Vgl. die Entgegnungen von RUDDOCK (*Chem. N.* 76, 118; *J. B.* 1897, 17) und JONES (*Chem. N.* 76, 171; *J. B.* 1897, 18).

**J. Analytisches. I. Als Reagens.** — a) *Auf Wasserstoffperoxyd:* Molybdän-säure gibt eine ähnliche wie die von SCHÖNN (*Dingl.* 210, 317; *J. B.* 1873, 901) angegebene Rk. (Titansäure mit neutralem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). WELLER (*Ber.* 15, 2592; *J. B.* 1882, 1292). — Schwefelsäure Lsg. von Ammonium- (bzw. Alkali-)molybdat als Reagens auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Gelbfärbung): WERTHER (*J. prakt. Chem.* 83, 195; *Arch. phys. nat.* [2] 11, 82; *J. B.* 1861, 849); SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* 9, 41; *J. B.* 1870, 937); BÄRWALD (*Ber.* 17, 1206; *C.-B.* 1885, 424; *J. B.* 1884, 413; 1885, 524); DENIGÈS (*Compt. rend.* 110, 1007; *Bull. soc. chim.* [3] 3, 797; *J. B.* 1890, 2381; *Bull. soc. chim.* [3] 5, 293; *J. B.* 1891, 2411; *Bull. soc. chim.* [3] 7, 4; *J. B.* 1892, 2494); CRISMER (*Gazz. méd. de Liège* 1888, 77; *Bull. soc. chim.* [3] 6, 22; *J. B.* 1891, 2412); PÉCHARD (*Compt. rend.* 112, 720; *J. B.* 1891, 552; *Compt. rend.* 114, 1481; *J. B.* 1892, 776). — Citronen-säure Lsg. von Ammoniummolybdat als Reagens auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Gelbfärbung): CRISMER (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 22; *J. B.* 1891, 2413); STARK (*Pharm. J.* 52, 757; *J. B.* 1893, 2061).

b) *Auf andere anorganische Substanzen:* Hierher gehörte vor allem die „Molybdän-methode“ zur Best. der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Die Literatur hierüber hat jedoch einen so gewaltigen Umfang angenommen, daß auf die analytischen Handbücher und auf Spezialwerke verwiesen werden muß. — Best. von Pb, mittels Phosphormolybdän-säure, BEUF (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 852; *J. B.* 1890, 2453), mittels Ammoniummolybdat, ALEXANDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, 201; *J. B.* 1893, 2141); *Österr. Z. Berg-Hüttenw.* 42, 199; *J. B.* 1894, 2547). — Rkk. des „Molybdo-Schwefelsäurereagens“ [10 g Ammoniummolybdat, 100 cem reine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 cem H<sub>2</sub>O] mit organischen und unorganischen Reduktionsmitteln (Blaufärbung), mit Stannosalzen, Hydrosulfiten, Ferrosalzen und Cuproverbindungen, DENIGÈS (*J. Pharm. Chim.* [5] 30, 207; *J. B.* 1894, 2485). — Anwendung einer sauren Lsg. des blauen Molybdänoxyds zur Titrierung von oxydierenden Substanzen (Permanganat, Chromaten, Ferrisalzen, Hypochloriten, Chlor, Peroxyden, Platinchlorid, Goldchlorid, Nitriten usw.). PURGOTTI (*Gazz. chim. ital.* 26 II, 197; *J. B.* 1896, 2052). — Die beim Versetzen der Lsg. von MoO<sub>3</sub> in HCl mit Zucker entstehende blaue Fl. wird durch Cl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HMnO<sub>4</sub> und auch von kautischen Alkalien leicht entfärbt. Reagens auf oxydierende Substanzen. MASCHKE (*Z. anal. Chem.* 12, 384; *J. B.* 1873, 891). — MoO<sub>3</sub> wird mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (von Kristallwasser befreit) im Probiröhrchen geschmolzen: braun. Kalte Boraxperle am Pt-Draht: Oxydationsflamme farblos, Reduktionsflamme braun. LANDAUER (*Ber.* 5, 406; *Z. anal. Chem.* 11, 427; *J. B.* 1872, 883). — Saure Lsg. von Ammoniummolybdat und einige Tropfen wss. Lsg. von SO<sub>2</sub> zur Lsg. von Hypophosphiten blaue Fällung bzw. Blaufärbung. MILLARD (*Pharm. J.* [3] 19, 585; *J. B.* 1889, 2357). — Mit frischer Lsg. von Natriummolybdat getränktes Papier wird beim Betupfen mit wss. SnCl<sub>2</sub> himmel- bis tiefblau. NAMIAS (*Gazz. chim. ital.* 21 II, 361; *J. B.* 1891, 2503). — Phosphormolybdän-säure gibt mit SnCl<sub>2</sub> Blaufärbung. FRANCESCHI (*Orosi* 15, 112; *C.-B.* 1892 II, 58; *J. B.* 1892, 2557). — Molybdänreagens (Ammoniummolybdat-Lösung, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) zum Nachweis geringer Mengen von Arsenäure: MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] 3, 61; *J. B.* 1896, 2095). — Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> Reagens auf freie Mineralsäuren. HUBER (*Z. anal. Chem.* 16, 242; *J. B.* 1877, 1070). — Silicomolybdän-säure ist das empfindlichste Reagens auf Cs. PARMENTIER (*Compt. rend.* 94, 213; *J. B.* 1882, 326). —

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  als empfindliches Reagens auf  $\text{SnCl}_2$ . LONGSTAFF (*Chem. N.* **80**, (1899) 282; *C.-B.* **1900** I, 226). — Phosphormolybdänsäure zur Best. des Kaliums: RAULIN (*Compt. rend.* **110**, 289; *C.-B.* **1890** I, 615; s. a. *Ann. chim. anal. appl.* **5**, 345; *C.-B.* **1900** II, 821 (GAROLA)); WAVELET (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, 289; *C.-B.* **1900** II, 689). — Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Kalium: SCHLICHT (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1299; *C.-B.* **1907** I, 424). — Nachweis von Ni mit Hilfe des Ammoniummolybdatsdoppelsalzes: Pozzi-Escot (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 16; *C.-B.* **1908** I, 890).

c) *Auf organische Substanzen:* Guajaktinktur wird bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Molybdänsäure gebläut (aber auch durch  $\text{CrO}_3$  u. a.). SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **9**, 210; *J. B.* **1870**, 935). — Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Reagens zum Nachweis von Alkohol (besonders in Chloroform): intensive Blaufärbung. Ähnliche, etwas schwächere Rk. zeigen Methyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, Ae., Aldehyd und wohl noch viele andere oxydationsfähige Körper. DAVY (*Chem. N.* **34**, 137; *J. B.* **1876**, 1008). Vgl. dazu DOTT (*Chem. N.* **34**, (1876) 191). — Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Reagens auf A. (dafür nicht spezifisch). MERK (*Chem. Ztg.* **20**, 228; *J. B.* **1896**, 2198). — Auflösung von  $\text{MoO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Nachweis von Phenol im Kreosot (Grün-, dann Purpurfärbung der wss. Lsg.); zum Nachweis der Alkaloide (verschieden gefärbte Ndd.). Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{HCl}$  (1:4) unter Zusatz von wenig  $\text{HNO}_3$  gibt mit Phenol karmoisinrote Färbung. ALLEN (*Pharm. J.* [3] **9**, 73; *J. B.* **1878**, 1069). — Angesäuerte Molybdät-Lösung Reagens auf gewisse Phenole u. a. FRABOT (*Ann. chim. anal. appl.* **9**, 123; *C.-B.* **1904** I, 1397). — Molybdänsäure gibt folgende Farbenreaktionen: Mit Morphin: rosa, mit Codein und Naphthol: grün, mit Resorcin: sepia. LÉVY (*Compt. rend.* **103**, 1074, 1195; *Chem. N.* **54**, 300 (Ref.); *J. B.* **1886**, 1899). — Wss. Lsg. von  $\text{MoO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  gibt mit gewissen aromatischen Oxyverbindungen (Phenolen, Phenolsäuren) Farbreaktionen. STAHL (*Ber.* **25**, 1600; *J. B.* **1892**, 2572; s. auch *Ap. Ztg.* **7**, 569; *C.-B.* **1892** II, 1049). — Ein Papierstreifen, der mit einer wss. Lsg. eines bis zum Schmelzen erhitzten Gemenges von 1 T. Molybdänsäure und 2 T. Citronensäure getränkt und bei 100° getrocknet ist, dient zum Nachweis von Wasser in A. und Ae. Der blaue Streifen wird durch W. entfärbt. MANN (*Z. anal. Chem.* **21**, 271 (Ref.); *J. B.* **1882**, 1263). — Molybdän-schwefelsäure gibt mit verschiedenen Ölen (auch Verfälschungen) Farbenreaktionen. DIETERICH (*Pharm. C.-H.* **36**, 609; *D. Chem. Ztg.* **11**, 412; *J. B.* **1896**, 2227). — Einweiß-Reaktionen der Molybdänsäure und Phosphormolybdänsäure: MYLIUS (*Ber.* **36**, 775; *C.-B.* **1903** I, 807). — Phosphormolybdänsäure bei der Harnuntersuchung: SEILER u. VERDA (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **42**, 238; *C.-B.* **1904** II, 159). — Nachweis von Gerb- und Gallussäure mittels Molybdän-säurelösung: KEDESZY (*Mitt. Materialprüf.-Amt* **25**, 268; *C.-B.* **1908** I, 991).

S. auch bei b).

Vergleichende Zusammenstellung von Farbenreaktionen der Titan- und Molybdänsäure: LÉVY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **25**, (1892) 433). — S. ferner auch unter II.

II. *Nachweis.* -- Nachweis geringer Mengen  $\text{MoO}_3$ : Blaufärbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : KOBELL (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 317), MASCHKE (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 380; *Arch. Pharm.* [3] **6**, 125), SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 379; *Z. Chem.* **1870**, 282). — Mkr. Rkk.: HAUSHOFER (*Ber.* **18**, 238 (Ref.); *J. B.* **1885**, 1880). — Jodidbeschlag (tiefultramarinblau). WHEELER u. LUDEKING (*Chem. N.* **51**, 88; *J. B.* **1885**, 1878). — Molybdänsäure bzw. ihre Salze geben mit Rhodan und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbe, gelborange und blutrote Färbung. Molybdänsäure-Verb. werden durch Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  indigoblau und grün gefärbt. ELLRAM (*Sitzungsber. Naturf.-Ges. Univers. Jurjew (Dorpat)* **11**, (1895) 28; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) Rep. 153; *J. B.* **1897**, 637). — Nachweis des Mo mittels alkohol. Lsg. von Diphenylcarbazid: LECOCQ (*Bull. Assoc. Belg. Chim.* **17**, (1903) 412; *C.-B.* **1904** I, 836). — Phenylhydrazin und Molybdätsäure: Pozzi-Escot (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 92; *C.-B.* **1907** I, 1460). — Nachweis von Mo-Verbb. mittels Lsg. von Phenylhydrazin in Essigsäure: SPIEGEL u. MAASS (*Ber.* **36**, 512; *C.-B.* **1903** I, 669). — Nachweis mittels  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ : MELDRUM (*Chem. N.* **78**, 269; *C.-B.* **1899** I, 149). — Nachweis der Molybdänsäure mittels der Absorptionsspektalanalyse unter Verwendung von Alkana: FORMÁNEK (*Z. anal. Chem.* **39**, 673; *C.-B.* **1901** I, 275). — Farbenrkk.: POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* **138**, 200; *C.-B.* **1904** I, 635); BETTEL (*Chem. N.* **97**, 40; *C.-B.* **1908** I, 766). — Im Gang der qualitativen Analyse: NOYES (*Chem. N.* **93**, 134; *C.-B.* **1906** II, 69); NOYES u. BRAY (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 137; *C.-B.* **1907** I, 1350). — S. auch GANASSINI (*Boll. Chim. Farm.* **41**, 417; *C.-B.* **1902** II, 476); TRUCHOT (*Ann. chim. anal. appl.* **10**, 254; *C.-B.* **1905** II, 573). — S. auch bei I).

III. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — Als Metall: VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, 146; *Chem. N.* **50**, 18; *J. B.* **1884**, 1602; vgl. *Z. anal. Chem.* **23**, 413 (Ref.)). Reduktion der Molybdänsäure im H-Strom. VON DER PFORDTEN (*Ber.* **17**, 733; *J. B.* **1884**, 1603); s. auch LIECHTI u. KEMPE (*Ann.* **169**, 344; *J. B.* **1873**, 284) Reduktion von  $\text{MoS}_3$ . — Als  $\text{MoO}_3$ : PÉCHARD (*Compt. rend.* **114**, 173; *J. B.* **1892**, 2552); FRIEDHEIM u. EULER (*Ber.* **28**, 2061; *J. B.* **1895**,

2861). — Als  $\text{MoS}_3$ ; VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, 146; *Chem. N.* **50**, 18; *J. B.* **1884**, 1602; vgl. *Z. anal. Chem.* **23**, 413 (Ref.)). — Mit Bleiacetat: CHATARD (*Ber.* **4**, 280 (Ref.)); *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **1**, 416 (vgl. 418 u. 419; *Chem. N.* **24**, 175; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 91; *Z. Chem.* **1871**, 442; *J. B.* **1871**, 941). — Als Molybdat des Ba, Ca, Pb, Cd, Bi: SMITH u. BRADBURY (*Ber.* **24**, 2930; *J. B.* **1891**, 2499). — SCHICHT (*Chem. N.* **41**, 280; *J. B.* **1880**, 1143); v. d. PFORDTEN (*Ann.* **222**, 137; *J. B.* **1883**, 379); BORNTÄGER (*Z. anal. Chem.* **37**, 438; *C.-B.* **1898** II, 608); BREARLEY (*Chem. N.* **78**, 203; *C.-B.* **1898** II, 1221; *Chem. N.* **79**, 2, 14; *C.-B.* **1899** I, 379, 454); FRIEDHEIM u. HOFFMANN (*Ber.* **35**, 791; *C.-B.* **1902** I, 742); JANNASCH u. BETTGES (*Ber.* **37**, 2219; *C.-B.* **1904** II, 260); GUICHARD (*Compt. rend.* **143**, 744; *C.-B.* **1907** I, 223).

IV. *Maßanalytische Bestimmung.* — Acidimetrisch: SEUBERT u. POLLARD (*Z. anorg. Chem.* **8**, 296; *J. B.* **1895**, 2862). — Oxydimetrisch: WERNCKE (*Z. anal. Chem.* **14**, 1; *J. B.* **1875**, 961); s. auch PISANI (*Compt. rend.* **59**, (1864) 301). — VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, 146; *Chem. N.* **50**, 18; *J. B.* **1884**, 1602; vgl. *Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 413 (Ref.)). GLASMANN (*Ber.* **38**, 600, 604; *C.-B.* **1905** I, 771). — Jodometrisch: MAURO u. DANESI (*Gazz. chim. ital.* **11**, 286; *Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 507; *J. B.* **1881**, 1194); FRIEDHEIM u. EULER (*Ber.* **28**, 2061; *J. B.* **1895**, 2861); GOOCH u. FAIRBANKS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **2**, 156; *Z. anorg. Chem.* **13**, 101; *J. B.* **1896**, 2179); GOOCH (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **3**, 237; *J. B.* **1897**, 894; *C.-B.* **1897** I, 721); EULER (*Z. anorg. Chem.* **15**, 454; *J. B.* **1897**, 895); GOOCH u. NORTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **6**, 168; *C.-B.* **1898** II, 794; *Z. anorg. Chem.* **18**, (1902) 312). — Mit Phosphorsäure-Lsg.: HUNDESHAGEN (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 165). — Mit Blei-Lsg.: SCHINDLER (*Z. anal. Chem.* **27**, 137; *J. B.* **1888**, 2555). — Zur maßanalytischen Best. siehe ferner: VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, 137; *J. B.* **1883**, 379); FRIEDHEIM (*Ber.* **29**, 2981; *J. B.* **1896**, 2180); BORNTÄGER (*Z. anal. Chem.* **37**, 438; *C.-B.* **1898** II, 608); BREARLEY (*Chem. N.* **78**, 203; *C.-B.* **1898** II, 1221; *Chem. N.* **79**, 2, 14; *C.-B.* **1899** I, 379, 454); GOOCH u. PULMANN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **12**, 449; *C.-B.* **1902** I, 374; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 353); FRIEDHEIM u. HOFFMANN (*Ber.* **35**, 791; *C.-B.* **1902** I, 742).

V. *Elektrolytische Bestimmung.* — SCHUCHT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **39**, 121; *C.-B.* **1880**, 374; *J. B.* **1880**, 1143); SMITH (*Ber.* **11**, (1878) 2048); HEIDENREICH (*Ber.* **29**, 1585; *J. B.* **1896**, 2125); KOLLOCK u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 669; *C.-B.* **1901** II, 898); EXNER (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 896; *C.-B.* **1903** II, 1210); MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1124; *C.-B.* **1904** II, 1338); CHILESOTTI u. ROZZI (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 228; *C.-B.* **1905** I, 1739); WHERRY u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 806; *C.-B.* **1907** II, 743).

VI. *Polaristrobometrische Bestimmungsmethode* des Gehaltes einer Lsg. an Molybdänsäure (d. h. einer inaktiven Substanz, die das Rotationsvermögen von aktiven Substanzen in derselben Lsg. bedeutend verändert): LANDOLT (*Ber. Berl. Akad.* **1887**, 983; *J. B.* **1887**, 2385).

VII. *Trennungen.* — *Von den Alkalimetallen:* WHERRY u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 806; *C.-B.* **1907** II, 743).

*Von Antimon:* JOHN (*Chem. Laboratorium* **1808**, 305 bis 310).

*Von Arsen:* FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Ber.* **28**, 1414; *J. B.* **1895**, 2798); FRIEDHEIM, DECKER u. DIEM (*Z. anal. Chem.* **44**, 665; *C.-B.* **1905** II, 1385).

*Von Cadmium:* SMITH u. FRÄNKEL (*Am. Chem. J.* **12**, 104, 428; *Proc. Franklin Inst.* **2**, 3; *J. B.* **1890**, 2376).

*Von Chrom:* BREARLEY (*Chem. N.* **79**, 2; *C.-B.* **1899** I, 379).

*Von Eisen:* WADDEL (*Am. Chem. J.* **8**, 280; *J. B.* **1886**, 52); BREARLEY (*Chem. N.* **79**, 2; *C.-B.* **1899** I, 379); VAN DYKE CRUSER u. MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 675; *C.-B.* **1904** II, 565).

*Von Gallium:* DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **97**, 142; *Chem. N.* **48**, 62; *J. B.* **1883**, 1573).

*Von Gold:* SMITH u. WALLACE (*Ber.* **25**, 779; *J. B.* **1892**, 2487); MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1255; *C.-B.* **1904** II, 1762).

*Von Kobalt:* CULLOCH (*Chem. N.* **59**, 51; *J. B.* **1889**, 2400).

*Von Kupfer:* BREARLEY (*Chem. N.* **76**, 291, 303; *C.-B.* **1898** I, 348).

*Von Palladium:* JANNASCH u. ROSTOSKY (*Ber.* **37**, 2441; *C.-B.* **1904** II, 367).

*Von Phosphor* (Molybdänsäure von Phosphorsäure): R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **10**, 204; *J. B.* **1871**, 942); MUCK (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 307; s. auch *J. B.* **1869**, 917); BREARLEY (*Chem. N.* **79**, 2, 14; *C.-B.* **1899** I, 379, 454).

*Von Quecksilber:* SMITH u. FRÄNKEL (*Am. Chem. J.* **12**, 104, 428; *Proc. Franklin Inst.* **2**, 3; *J. B.* **1890**, 2376); JANNASCH u. ALFFERS (*Ber.* **31**, 2377; *C.-B.* **1898** II, 1034).

*Von Silber:* SMITH u. FRÄNKEL (*Am. Chem. J.* **12**, 104, 428; *Proc. Franklin Inst.* **2**, 3; *J. B.* **1890**, 2376).

Von Silicium (SiO<sub>2</sub>): WADDEL (*Am. Chem. J.* 8, 280; *J. B.* 1886, 52).

Von Titan: PÉCHARD (*Compt. rend.* 117, (1893) 788); REICHARD (*Chem. Ztg.* 27, 1; *C.-B.* 1903 I, 362).

Von Vanadin: ŠAFAŘIK (*Ber. Wien. Akad.* 33, (1858) 1); VON HAUER (*Ber. Wien. Akad.* 39, (1860) 448); GIBBS (*Am. Chem. J.* 4, (1882/83) 377; 5, (1883/84) 361, 391); CARNOT (*Compt. rend.* 104, 1803, 1850; 105, 119; *Chem. N.* 56, 16, 42; *J. B.* 1887, 2410); MILGH (*Dissert., Berlin* 1887); ROSENHEIM u. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 1, 313; *Chem. N.* 66, 27 (Ref.); *J. B.* 1892, 2553); FRIEDHEIM u. EULER (*Ber.* 28, 2067; *J. B.* 1895, 2861); HINTZ u. WEBER (*Z. anal. Chem.* 35, (1896) 81); FRIEDHEIM (*Ber.* 29, (1896) 2981); BROWNING u. GOODMAN (*Z. anorg. Chem.* 13, 427; *J. B.* 1897, 637); TRUCHOT (*Ann. chim. anal. appl.* 7, (1902) 167); REICHARD (*Chem. Ztg.* 27, 1; *C.-B.* 1903 I, 362); MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 1124; *C.-B.* 1904 II, 1338); GLASMANN (*Ber.* 38, 600; *C.-B.* 1905 I, 771). FRIEDHEIM, DECKER u. DIEM (*Z. anal. Chem.* 44, 665; *C.-B.* 1905 II, 1385); EDGAR (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 25, 332; *C.-B.* 1908 I, 2206).

Von Wolfram: JOHN (*Chem. Laboratorium* 1808, 305); PFAFF (*Handb. anal. Chem.* II, 1822, 501; H. ROSE (*Handb. anal. Chem.*, 6. Aufl., II, 358); WADDEL (*Am. Chem. J.* 8, 280; *J. B.* 1886, 52; *Z. physik. Chem.* 3, 491; *J. B.* 1889, 116); FRIEDHEIM u. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 1, 76; *J. B.* 1892, 780); PÉCHARD (*Compt. rend.* 114, 173; *J. B.* 1892, 2552); TRAUBE (*N. Jahrb. Miner. Beilage* 7, (1890) 232; *Ber.* 25, 47 (Ref.); *J. B.* 1892, 2553); SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* 4, 236; *J. B.* 1893, 574); PENNINGTON u. SMITH (*Z. anorg. Chem.* 8, 198; *J. B.* 1895, 848); HITCHCOCK (*J. Am. Chem. Soc.* 17, 483, 520; *J. B.* 1895, 797); DESC (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 213; *J. B.* 1897, 892); BREARLEY (*Chem. N.* 79, 64; *C.-B.* 1899 I, 640); IBBOTSON u. BREARLEY (*Chem. N.* 80, (1899) 294; 81, (1900) 13; *C.-B.* 1900 I, 266, 490); RUEGENBERG u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 772; *C.-B.* 1900 II, 1293); REICHARD (*Chem. Ztg.* 27, 1; *C.-B.* 1903 I, 362); JANNASCH u. BETTGES (*Ber.* 37, 2219; *C.-B.* 1904 II, 260; SMITH u. EXNER (*Chem. N.* 90, 37; *C.-B.* 1904 II, 761).

Von Zinn: JOHN (*Chem. Laboratorium* 1808, 305 bis 310); CLARKE (*Dingl.* 196, 143; *Z. anal. Chem.* 9, 487; *Pharm. Viertelj.* 19, 549; *Am. J. sci. (Sill.)* [2] 49, 48; *Bull. soc. chim.* [2] 13, 509; *Chem. N.* 21, 124; *C.-B.* 1870, 720; *J. B.* 1870, 1012).

VIII. *Spezielle Methoden.* a) *Bestimmung von Molybdän in Stahl, Eisen, Ferromolybdän.* — BAMBER (*St. u. Eisen* 14, 872; *J. B.* 1894, 2514); CARNOT (*Ann. Min.* [9] 8, 357, 481; *J. B.* 1895, 2826); CARNOT u. GOUTAL (*Compt. rend.* 125, 213; *J. B.* 1897, 841); DÜHLER (*Chem. Ztg.* 24, 537; *C.-B.* 1900 II, 288); KOPF (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 186; *C.-B.* 1902 I, 953); BRAKES (*J. Soc. Chem. Ind.* 21, 832; *C.-B.* 1902 II, 479); BISCHOFF (*St. u. Eisen* 22, 719; *C.-B.* 1902 II, 611); AUCHY (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 273; 25, 215; *C.-B.* 1902 I, 1075; 1903 I, 789); VAN DYKE CRUSER u. MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 675; *C.-B.* 1904 II, 565); AUCHY (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 1240; *C.-B.* 1905 II, 1741). — S. auch beim Kapitel Eisen.

b) *Sonstige spezielle Methoden.* — Analyse von Zinnhärtlingen: R. FRESENIUS u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* 24, 412; *J. B.* 1885, 1940). — Best. von C im Mo: BREARLEY (*Chem. N.* 81, 91; *C.-B.* 1900 I, 689). — Best. in Legierungen: BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* 39, 91; *C.-B.* 1900 I, 1140). — Ggw. von Molybdänit bei Analyse von Zinnmineralien: MÜLLER (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 1004; *C.-B.* 1902 I, 224). — Jodometrische Bestimmungsmethode der Alkaliheptamolybdate: GLASMANN (*Ber.* 38, 193; *C.-B.* 1905 I, 694). — Best. von C im Ferromolybdän: JABOULAY (*Rev. gén. Chim. pure appl.* 9, 178; *C.-B.* 1906 II, 164).

IX. *Verschiedenes.* — Siehe von älteren Werken: LAMPADIUS (*Handb. zur chem. Analyse der Mineralkörper* 1801); PFAFF (*Handb. analyt. Chem.* 1, (1821), 2, (1822)); GÜTTLING (*Prakt. Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chem.* 1802); JOHN (*Chem. Laboratorium* 1808).

Ferner: Verarbeitung der Molybdänrückstände: REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] 2, 232; *J. B.* 1873, 924); UELSMANN (*Z. anal. Chem.* 16, 52; *J. B.* 1877, 1071); GAWALOWSKI (*Österr. Chem. Ztg.* 1, 385; *C.-B.* 1898 II, 1242). — Einflüsse bei analytischen Bestimmungen usw.: BURGASS (*Z. angew. Chem.* 1896, 596; *J. B.* 1896, 2049); HILLEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* 20, 461; *C.-B.* 1898 II, 381); BREARLEY u. JERVIS (*Chem. N.* 78, 177, 190; *C.-B.* 1898 II, 1032); EBAUGH u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 21, 384; *C.-B.* 1899 I, 1102). — Einw. von Mo auf Lsgg. von verschiedenen Metallen: SMITH (*Z. anorg. Chem.* 1, 360; *J. B.* 1892, 2552). — Einw. von Alkalimolybdaten (bzw. Ammoniummolybdaten) auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-CrO<sub>3</sub>-Rk.: REICHARD (*Chem. Ztg.* 27, 12; *C.-B.* 1903 I, 361). — Anwendung von Ammoniumvismutmolybdät zur gravimetrischen Analyse: MILLER u. VAN DYKE CRUSER (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 116; *C.-B.* 1905 I, 960). Mo im Gang der qualitativen Analyse: KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* 35, 3055; *C.-B.* 1902 II, 1150).

## Molybdän und Sauerstoff.

Übersicht: A.  $MoO$ , S. 889. — B.  $Mo_2O_3$ , S. 889. — C.  $MoO_2$ , S. 890. — D. Zwischen  $MoO_2$  und  $Mo_2O_3$  liegende Oxyde, S. 893. — E.  $MoO_3$ . a) Wasserfrei, S. 898. — b) Wasserhaltig, S. 903. — c) Kolloidale Molybdänsäure, S. 905. — d) Verbindungen. a) Verbindungen mit Basen, S. 905. — b) Verbindungen mit Säuren, S. 908. — F. *Permolybdänsäure*, S. 908.

**A.  $MoO$ . Molybdänooxyd.** *Molybdänmonoxyd*. a) Wasserfrei. —  $MoO$  existiert nicht. MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* 31, (1898) 2009). Vgl. (3) von B).

b) *Molybdänhydroxyd*. — Durch Behandeln von  $Mo_3Br_6$  mit konz. KOH. — Rein schwarz. BLOMSTRAND (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1857, 395; *J. prakt. Chem.* 77, (1859) 91).

**B.  $Mo_2O_3$ . Molybdänioxyd.** *Molybdänsesquioxyd*. a) Wasserfrei und wasserhaltig. — Von BERZELIUS als Molybdänoxyd beschrieben; BLOMSTRAND, später auch RAMMELSBURG erkannten die Zus. — 1. Man überschichtet Hg mit dem gleichen Volum einer wss., freie HCl enthaltenden Lsg. von  $MoO_2$  in HCl und tropft fl. Kaliumamalgam ein, bis die anfangs grünlich, dann schwarz und undurchsichtig werdende Lsg.  $Mo_2O_3$  abzuscheiden beginnt. Aus der vom Hg abgegossenen Fl. wird durch  $NH_3$  Molybdänhydroxyd gefällt, das man auswäscht, bei Luftabschluß trocknet und glüht. BERZELIUS. Bei Abwesenheit freier Säure würde braunes Molybdänhydroxyd niederfallen; bei Trocknen an der Luft würde sich  $Mo_2O_3$  durch Oxydation blasser färben. BERZELIUS. — 2. Man digeriert die klare Lsg. eines mit überschüssiger HCl versetzten Alkalimolybdats mit Zn, wodurch sie anfangs blau, dann rotbraun, endlich schwarz wird, gießt vom Zn ab, versetzt mit nur so viel  $NH_3$ , daß fast allein Verb. B, a) niederfällt, wäscht den Nd. nach dem Abflauen der Fl. mit ammoniakhaltigem W., um mit niedergefallenes  $Zn(OH)_2$  zu entziehen, dann mit reinem W., preßt, trocknet und glüht wie oben. BERZELIUS. Die durch das Zn hervorgerufenen Farbenveränderungen sind blau, grün, gelb, endlich (dunkelbraun, RAMMELSBURG) olivengrün, letztere besonders bei Anwendung von  $H_2SO_4$  (vgl. D). WERNCKE (*Z. anal. Chem.* 14, 1). Das Zn entzieht der Lsg. von Molybdänsäure in  $H_2SO_4$  14.83% O, SOPP (*De acid. phosphor. et molybdaen. nova met. rat.*, Göttingen 1857, 7), 15.81, WERNCKE; 15.48, ATTERBERG (*Några bidrag till Kännedom om molybden*, Stockholm 1872, 10), in der Lsg. in HCl 16.85 (ber. 16.67). RAMMELSBURG. WERNCKE erhielt in der Lsg. in HCl durch Titrieren mit  $KMnO_4$  sehr wechselnde Zahlen; nach ATTERBERG scheint die Reduktion in schwefelsaurer Lsg. keine vollständige zu sein. Vgl. auch PISANI (*Compt. rend.* 59, (1864) 301; *Z. anal. Chem.* 4, (1865) 420); MACAGNO (*Gazz. chim. ital.* 4, (1874) 567; *Ber.* 8, (1875) 258) und SCHIFF. Das so dargestellte  $Mo_2O_3$  enthält etwas  $ZnO$ , außer wenn man mit schwach salzsaurem W. wäscht. BLOMSTRAND (*Chlorens förhållande till Molybden*, Lund 1855; *J. prakt. Chem.* 71, (1857) 455). — 3. Digeriert man geschmolzenes oder sublimiertes  $MoO_3$  längere Zeit mit HCl und Zn, so verwandelt es sich, fast ohne sich zu lösen, ganz in  $MoO$ , welches sich an der Luft unter Purpur-, dann blauer Färbung rasch oxydiert. BERZELIUS. — 4. Entsteht beim Kochen von Cu und HCl a) mit Bleimolybdat unter blut- oder weinroter Färbung der Fl., VON KOBELL (*J. prakt. Chem.* 41, 158; *C.-B.* 1847, 678), b) mit Ammoniummolybdat oder c) mit Molybdänsäure. RAMMELSBURG (*Pogg.* 127, 285; *J. B.* 1865, 214). Hierbei verlor die Molybdänsäure an O bei a): 16.47, VON KOBELL, 16.0, RAMMELSBURG; b): 14.98 bis 17.39; c): 17.61 % (ber. 16.67). RAMMELSBURG. Auch nach HIRZEL (*Z. Pharm.* 1850, 2; *J. B.* 1850, 309) bildet die in HCl gelöste Molybdänsäure beim Kochen mit Cu die Verb. B), aber ungelöste Molybdänsäure und Bleimolybdat werden durch Cu und HCl nur zu  $MoO_2$  reduziert. — 5. Molybdänsäure verliert bei neunstündigem Erhitzen im trocknen H-Ström bei der stärksten durch eine Berzeliuslampe zu erhaltenden Hitze 17.3 % Sauerstoff. SVANBERG u. STRUVE (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848I, 62; *C.-B.* 1848, 706). — 6. Bei der Elektrolyse von Ammoniummolybdat-Lsg. (neutral oder mit etwas  $H_2SO_4$ ) wird nicht Mo, sondern  $Mo_2O_3 \cdot 3H_2O$  abgeschieden. SMITH u. HOSKINSON (*Am. Chem. J.* 7, 90;

*Chem. N.* 53, 278; *J. B.* 1885, 286). S. a. SMITH (*Ber.* 1880, 751; *J. B.* 1880, 174). — 7. Durch Zersetzen des Molybdäntrichlorids (BERZELIUS' Chlorür) mit wss. Lsg. von KOH. BERZELIUS. BLOMSTRAND.

Nach (1) und (2) pechschwarz, nach (3) schwarze, im Sonnenlicht dunkelmessinggelb erscheinende Pseudomorphosen nach Molybdänsäure; nach (5) grau, metallisch glänzend. Das nach (1) dargestellte, durch schwaches Erhitzen in der Luftleere entwässerte  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  zeigt in der Luftleere nahe bei Rotglut ein lebhaftes, schnell vorübergehendes Erglimmen. BERZELIUS. Elektrische Leitfähigkeit bei STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, 854; *C.-B.* 1902II, 1493). Verwandelt sich in  $\text{N}_2\text{O}$  langsam unter  $500^\circ$  in violettes  $\text{MoO}_2$ . Nitrose Dämpfe wurden unter den gasförmigen Produkten nicht beobachtet. Auch NO konnte nicht nachgewiesen werden. SABATIER u. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 870; *Compt. rend.* 120, 618; *J. B.* 1885, 559). Auch in NO entsteht unter lebhaftem Erglühen  $\text{MoO}_2$ , während in  $\text{NO}_2$  ein Gemenge von  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$ , an der Luft unter schwachem Erglühen  $\text{MoO}_3$  gebildet wird. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, 1429; *J. B.* 1892, 588; *Ann. Chim. Phys.* [7] 7, 348; *J. B.* 1896, 411). Unl. in wss. KOH. Molybdänhydroxyd löst sich nicht in  $\text{NH}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . BERZELIUS.

b) *Molybdänisalze*. — Säuren lösen wasserfreies  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  nicht und das Hydroxyd nur schwierig. Die Salze sind in fester Gestalt dunkelgrau oder schwarz; ihre wss. Lsg. ist schwarz oder, besonders bei Überschuf von Säure, purpurfarben und fast undurchsichtig, bei starker Verdünnung mit graubrauner Farbe durchsichtig. Sie schmecken rein zusammenziehend, nicht metallisch. Sie oxydieren sich an der Luft weniger leicht als die Salze des  $\text{MoO}_2$ , ihre wss. Lsg. läßt sich daher besser ohne Veränderung abdampfen.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunschwarzes  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Alkalihydroxyde und -karbonate fällen schwarzes Molybdänhydroxyd, welches sich im Überschuf des Ammoniumkarbonats zu einer dunkelbraunen Fl., welche beim Sieden Molybdänisalz abscheidet, wenig in dem des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wieder löst. Natriumphosphat fällt braunschwarzes Molybdänphosphat. Ammoniumsulfid fällt gelbbraunes Molybdänisulfid, im Überschuf des Fällungsmittels löslich. War ZnO beigemischt, so bleibt dieses als ZnS ungelöst. —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  fällt aus der Lsg. in HCl basisches Molybdänichromat, während  $\text{CrCl}_3$  in der Fl. bleibt.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gibt einen dunkelbraunen Nd., l. im Überschuf des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe;  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen rotbraunen. Oxalsäure wirkt nicht.

Wasserhaltig			
In H bei $100^\circ$			BLOMSTRAND
2Mo	192	65.30	61.63
3O	48	16.33	
3H <sub>2</sub> O	54	18.37	19.73
$\text{Mo}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	294	100.00	

**C.  $\text{MoO}_2$ . Molybdändioxyd.** — Als  $\text{Mo}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2$  zu betrachten. SVANBERG u. STRUVE.

a) *Wasserfrei*. — 1. Bei gelindem kürzerem Erhitzen des Mo an der Luft. BUCHHOLZ. — 2.  $\text{MoO}_3$  verglimmt, wenn zinkfrei, schwach beim Erhitzen an der Luft zu  $\text{MoO}_2$ . BERZELIUS. — 3. Man erhitzt  $\text{MoO}_3$ , SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848 I, 62; *J. prakt. Chem.* 44, (1848) 257), oder Mercuriomolybdat, H. ROSE (*Pogg.* 75, 319; *J. B.* 1847/48, 964), mit Hilfe einer einfachen Alkoholampe in trockenem H, wobei es 11.65% O, SVANBERG u. STRUVE, H. 11.72, H. ROSE, 11.88, RAMMELBERG (*Pogg.* 127, (1866) 282), verliert (ber. 11.11). Nach RAMMELBERG scheint das Prod. jedoch nicht ganz homogen. Ob das von DEBRAY (*Compt. rend.* 45, 1020; *J. B.* 1857, 75) durch Erhitzen von Molybdänsäure in einem Gemenge von H und

Wasserdampf erhaltene niedrigere Molybdänoxyd mit Cl identisch ist, bleibt zweifelhaft. — 4. Durch Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{MoO}_3$  oder Kaliummolybdat. GUICHARD (*Compt. rend.* 129, 722; *C.-B.* 1899 II, 1095). — 5. Durch Einw. von  $\text{MoO}_3$  auf Ammoniummolybdat. GUICHARD. — 6. Man reduziert Natrium- oder Kaliummolybdat durch mehrstündiges starkes Rotglühen in H und entzieht dem Rückstande das unveränderte neutrale Alkalimolybdat. (Gef. 40.71%,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (ber. 41.71); 45.18%,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  (ber. 45.25)). SVANBERG u. STRUVE. — 7. Man erhitzt Natriumtrimolybdat im Porzellantiegel eben zum Schmelzen und trägt  $\frac{1}{3}$  T. Zn in kleinen Stücken ein, erhitzt noch, bis die vom Zn aus entstehende Substanz die Schmelze fast ganz zum Erstarren gebracht hat, und zieht die erkaltete M. wiederholt abwechselnd mit starkem KOH und HCl in der Wärme aus. Sn bewirkt keine Reduktion. So völlig frei von Na (vgl. Wolfram). ULLIK (*Ann.* 144, 227; *J. B.* 1867, 237). — 8. Durch starkes Glühen eines Gemenges von 14.4 g  $\text{MoO}_3$ , 14 g entwässertem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 7 g Borsäure im Platintiegel. Notwendig ist ein Bedecken des Tiegels und ein Gasdruck von wenigstens 18 mm. Es wird 3 bis 4 Stunden lang im Perrotoven erhitzt und der Tiegel auch in ihm erkalten gelassen. Die in der geschmolzenen M. eingesprengten Kristalle werden durch Auslaugen mit W.,  $\text{NH}_3$  und verd. HCl isoliert. MAURO u. PANEBIANCO (*Gazz. chim. ital.* 11, 501; *J. B.* 1881, 280). Das von BERZELIUS durch Erhitzen von Natriummolybdat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im bedeckten Tiegel und Ausziehen mit W. und verd. KOH dargestellte dunkelbraune, im Sonnenlicht purpurfarbene, glänzende  $\text{MoO}_3$  enthält N und wenig H, auch das durch Glühen von Kalium- oder Ammoniummolybdat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhaltene: ebenso die kristallinischen metallglänzenden dunkelkupferfarbigen Schuppen von 5.666 spez. Gew., welche Buchholz durch heftiges Glühen von Ammoniummolybdat in bedecktem Tiegel erhielt. UHRLAUB (*Die Verb. einiger Metalle mit Stickstoff*, Göttingen 1859, 20; *J. B.* 1857, 197). TUTTLE (*Ann.* 101, 285; *J. B.* 1857, 194). Letztere enthalten auch  $\text{MoO}_3$ , das durch KOH oder HF ausziehbar ist. BERZELIUS. — 9. 8 g entwässertes gewöhnliches Ammoniummolybdat, 7 g Molybdänsäure, 14 g entwässertes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 7 g Borsäure werden im großen bedeckten Platintiegel zusammengeschmolzen und mehrere Stunden lang im Fluß erhalten. Nach dem Erkalten wird die Verb. durch Auskochen der losgelösten Schmelze mit W. rein erhalten. MUTHMANN (*Ann.* 238, (1887) 108).

Nach (6) tombakbraunes glänzendes Pulver. SVANBERG u. STRUVE. Nach (7) dunkelblauviolette Prismen, dem sublimierten Indigo ähnlich, im durchfallenden Lichte hellviolettrot durchscheinend, die Elektrizität gut leitend. ULLIK. Nach (8) monokline pseudotetragonale Prismen:  $a : b : c = 0.9863 : 1 : 0.5765$ ;  $\beta = 91^\circ 34'$ . Zirkonähnliche Kombination von  $m(110)$ ,  $r(101)$ ,  $q(011)$ ,  $x(12\bar{1})$ ,  $e(1\bar{1}\bar{1})$ . Zwillinge nach m.  $(011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 59^\circ 55'$ ;  $(011) : (101) = 41^\circ 20'$ ;  $(101) : (110) = 68^\circ 16'$ ;  $(110) : (1\bar{1}0) = 82^\circ 14'$ ;  $(110) : (011) = 68^\circ 32'$ ;  $(1\bar{1}0) : (011) = 70^\circ 24'$ ;  $(110) : (1\bar{1}\bar{1}) = 51^\circ 26'$ ;  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 53^\circ 34'$ ;  $(011) : (12\bar{1}) = 28^\circ 0'$ . Undurchsichtig metallglänzend; bleigrau auf den Prismen, kupferrot auf den Endflächen. STEVANOVIĆ (*Z. Kryst.* 37, (1903) 254). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 93). D.<sup>15</sup> 6.44. MAURO u. PANEBIANCO. — Wird  $\text{MoO}_3$  mit H behandelt, so entsteht ohne B. von Zwischenprodukten Metall. MARTIN (*Chem. N.* 92, 185; *C.-B.* 1905 II, 1617). — Nach (3) dargestelltes liefert in trockenem Cl-Strome erwärmt Molybdändioxychlorid. H. ROSE. — Zers. W. bei Rotglut und wird zu Molybdänsäure. DEBRAY. — Löst sich nicht in einer wss. Lsg. von KOH. BERZELIUS. — Nach (6) dargestellte gibt an h. KOH leicht, an kochende HCl weit schwieriger Molybdänsäure ab. SVANBERG u. STRUVE. — KOH und HCl wirken auch beim Kochen nicht.  $\text{HNO}_3$  verwandelt bei mäßigem Erhitzen in Molybdänsäure. Weiteres siehe unter c. Unl. in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . BERZELIUS. Siliciumchlorid wirkt fast nicht ein. RAUTER (*Ann.* 270, 236; *J. B.* 1892, 647). 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  setzt, wie es scheint, 2 At. Ar aus seinen Lsgg. in

Freiheit. SMITH u. SHINN (*Z. anorg. Chem.* **7**, 47; *J. Am. Chem. Soc.* **16**, 569; *J. B.* **1894**, 650). Gibt mit den Rhodanaten die für die Molybdate charakteristische prächtige Rotfärbung. PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222). S. SKEY (*Bull. soc. chim.* **10**, (1868) 30). — Über „Molybdänoxyd“ als „Pseudokatalysator“ s. ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1901) 1; *C.-B.* **1902** I, 239). — S. a. FRIEDHEIM u. HOFFMANN (*Ber.* **35**, (1902) 791).

	ULLIK (7)		BERZELIUS BUCHHOLZ		GUICHARD					
Mo	96	75	74.85	74.95	75	73	74.83	74.90	74.95	75.01
20	32	25								
MoO <sub>2</sub>	128	100								

Das von ULLIK analysierte MoO<sub>2</sub> enthielt wahrscheinlich Spuren Pb; nach MUTHMANN eine Verb. von MoO<sub>2</sub> mit ZnO.

b) *Hydroxyde.* α) *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung.* — 1. Man fällt wss. MoCl<sub>5</sub>, BERZELIUS, oder Ammoniummolybdäntetrachlorid, BLOMSTRAND, durch NH<sub>3</sub>. — 2. Man digeriert eine konz. Lsg. von Molybdänsäure in HCl mit pulvrigem Mo, bis die sich zuerst blau färbende Fl. dunkelrot geworden ist, und fällt durch NH<sub>3</sub>, BERZELIUS. Die dunkelbraunrote Lsg. enthält auf 96 T. Mo 33.25 O (ber. 32). RAMMELSBURG (*Pogg.* **127**, (1866) 288). Die Lsg. färbt sich an der Luft durch B. von Molybdänsäure heller, ohne dabei vorübergehend blau zu werden. RAMMELSBURG. Der Nd. wird mit wss. Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl, dann mit A. gewaschen, die weniger lösend wirken als W., dann gepreßt und bei Luftabschluß über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Frisch gefällt rostbraun, nach dem Trocknen schwarzbraun. Gibt beim Glühen in der Luftleere MoO<sub>2</sub>. An der Luft färbt es sich durch B. von etwas blauem Oxyd dunkler und wird glänzend. Hierauf zieht W. zuerst blaues Oxyd mit etwas braunem aus und gibt eine grüne Lsg. Zurück bleibt reineres Hydroxyd. BERZELIUS. Löst sich langsam und nicht reichlich in reinem W. Die Lsg. ist gelb, bei völliger Sättigung dunkelrot, rötet Lackmus, schmeckt schwach herb, hinterher etwas metallisch und läßt b, α) bei Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl oder anderen Salzen fallen. Beim wochenlangen Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen gelatiniert sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Bei freiwilligem Verdunsten an der Luft gelatiniert sie zuerst und trocknet dann zu einem braunschwarzen Hydroxyd ein, das sich nicht mehr in W. löst und an dieses bloß das erzeugte blaue Oxyd abtrifft. Das frisch gefällte Hydroxyd löst sich nur wenig in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Übersättigt man ein Molybdändioxydsalz mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so erfolgt völlige Lsg. Beim Kochen fällt viel Hydroxyd nieder, ein Teil bleibt jedoch gelöst. An der Luft entfärbt sich die Lsg. in einigen Tagen unter B. von Kaliummolybdat. Löst sich in wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und fällt beim Kochen wieder vollständig nieder. BERZELIUS. — 3. Eine w. Lsg. von Ammoniummolybdat wird mit einem großen Überschuf von HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und der Elektrolyse unter Anwendung einer negativen Elektrode mit großer Oberfläche unterworfen. Die entstandene rote Fl. gibt beim Neutralisieren mit NH<sub>3</sub> einen braunen Nd., der durch Dekantieren von fremdem Salz befreit wird und sich dann in W. löst. Diese Lsg. bildet mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sogleich Permolybdänsäure (s. S. 908). PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537).

β) MoO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. — 1. Durch Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniummolybdat in HCl oder Oxalsäure. — 2. Man löst Alkalimolybdat in überschüssigem HCl, gibt KJ zu, setzt durch längeres Kochen der Lsg. das Jod in Freiheit und behandelt die rote Lsg. mit Alkali. — Gelbe Flocken, sl. in wss. KCN (s. bei 2KCN, MoO<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>). PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

γ) MoO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Bzw.* Mo(OH)<sub>4</sub>. — Man erhitzt saures Ammoniummolybdat mit HCl und KJ und fällt dann mit NH<sub>3</sub>. — Löst sich in der Lsg. von 5 : 12 Natriumwolframat zu einer orangeroten Fl. Aus dieser Lsg.

erhält man mit Chloriden oder Bromiden der Alkalien oder Erdalkalien Ndd., die sich in h. W. lösen und aus dieser Lsg. sich in schwach braunen Kristallen ausscheiden. Das in diesen Salzen vorhandene  $\text{MoO}_2$  absorbiert an der Luft lebhaft O. Es liegen Molybdänwolframate vor, das K-Salz z. B. vielleicht von der Formel  $5\text{K}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, \text{MoO}_2, 16\text{H}_2\text{O}$ . Reduziert schnell 14 : 6 Ammoniummolybdat unter B. einer blauen Lsg., die wohl  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  enthält. Ebenso wird  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  in Phosphormolybdaten und -wolframatn reduziert. GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, 167; *J. B.* **1895**, 714).

δ)  $\text{MoO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einw. von wss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf Ammoniummolybdat (daneben entsteht  $\text{MoO}_3$ ). FAKTOR (*Pharm. Post* **34**, 485; *C.-B.* **1901** II, 878).

ε)  $2\text{MoO}_2, 15\text{H}_2\text{O}$ . — B. siehe bei  $\text{NH}_4\text{HMo}_2\text{O}_4\text{S}_3$ . Gef. im gewaschenen bei  $120^\circ$  getrockneten Rückstand 36.42 % Mo (ber. 36.49). KRÜSS (*Ann.* **225**, (1884) 1).

c) *Molybdändioxydsalze*. — Das geglühte  $\text{MoO}_2$  löst sich nicht in wss. Säuren; nur ein wenig in sd. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und sd. wss. Kaliumbitartrat im Anfang, dann auch bei Erneuerung der Säure nicht mehr. Löst sich nur langsam in schm.  $\text{KHSO}_4$  und  $\text{NaHSO}_4$ . — Zur Darst. der Salze löst man entweder b, α) in den Säuren, oder man übergießt überschüssiges Mo mit der betreffenden Säure und tropft die richtige Menge verd.  $\text{HNO}_3$  ein. Oder man digeriert überschüssiges Mo mit Molybdänsäure und der betreffenden Säure, bis die blaue Farbe in Rotbraun übergegangen ist. Die wss. Lsg. des  $\text{MoCl}_4$  zeigt das Verhalten der Dioxydsalze; sie ist konz. schwarz, wird durch Verd. blaugrün, grüngelb, tief dunkelrot, rostfarben und endlich gelb. BERZELIUS. Enthält  $\text{MoCl}_4$  Dioxychlorid, so löst es sich mit schön blauer Farbe. H. ROSE. — Die Molybdändioxydsalze sind in wasserfreiem Zustande fast schwarz, in wasserhaltigem rot und bilden mit W. rotbraune Lsgg. Schmecken herb, etwas säuerlich, hinterher metallisch. Die wss. Lsgg. haben Neigung, beim Erwärmen an der Luft durch Oxydation blau zu werden. Sie färben sich mit Zn schwarz und geben einen schwarzen Nd. von Molybdänihydroxyd.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunes Molybdänsulfid. Sie geben mit  $\text{NH}_3$  oder KOH einen rostbraunen, in überschüssigem KOH unl. Nd., der sich bei nicht hinreichendem  $\text{NH}_3$  wieder in der Fl. löst, und der bei großer Verdünnung nur dann erscheint, wenn durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Hydroxyd unl. in W. wird.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erzeugen denselben Nd., l. im Überschuß. BERZELIUS.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$  gibt einen hellbraunen, im Überschuß l. Nd. H. ROSE. Natriumphosphat fällt braunweiß. Ammoniumsulfid fällt gelbbraunes, im Überschuß l. Molybdänsulfid.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  geben einen dunkelbraunen Nd., im Überschuß unl. Galläpfeltinktur gibt wenig graubraunen Nd. und färbt tief rotbraun. Oxalsäure bewirkt keinen Nd. — Unl. Molybdändioxydsalze werden mit wss. KOH oder NaOH an der Luft bald zers. durch B. von Alkalimolybdat. BERZELIUS. — Molybdändioxyd bildet keine Salze. GUICHARD (*Compt. rend.* **143**, 744; *C.-B.* **1907** I, 223).

**D. Zwischen  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  liegende Oxyde.** a) *Olivengrünes Molybdänoxyd*. — 1. Digeriert man in einer verschlossenen Flasche bei  $40^\circ$  bis  $60^\circ$  2 T. gepulvertes Mo mit 1 T. Molybdänsäure und sehr viel W., so bildet sich nach einigen Tagen eine erst dunkelblaue, dann bleibend dunkelgrüne Fl., aus der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pulver ein grünes Prod. völlig niederschlägt, das sich in reinem W. wieder l. zeigt. — 2. Löst man braunes und blaues Molybdänoxyd zugleich in HCl, so fällt  $\text{NH}_3$  hieraus einen ähnlichen grünen Nd., der mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem W. gewaschen werden kann, aus dem jedoch W. das blaue Oxyd auszieht und das braune als Hydroxyd zurückläßt. BERZELIUS. Auch ein von BUCHOLZ durch Digerieren von e) mit Mo und W. erhaltenes hellblaues Prod. gehört nach BERZELIUS hierher. — MUTTMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108) konnte kein olivengrünes Oxyd von konstanter Zus. erhalten.

b) *Molybdänblau. Allgemeines und von wechselnder Zusammensetzung.* — Bestimmte Verb. im Folgenden. — Man kann nur dann mehrere blaue Molybdänoxyde annehmen, wenn sie physikalisch oder chemisch Unterschiede aufweisen. Geringe Unterschiede in der chemischen Zus. müssen der Ggw. von  $\text{MoO}_3$  zugeschrieben werden. Alle neu beschriebenen blauen Molybdänoxyde sind identisch mit  $\text{MoO}_3,4\text{MoO}_3,6\text{H}_2\text{O}$  oder sind Mischungen des letzteren mit Molybdänsäure. GUICHARD (*Compt. rend.* **134**, 173; *C.-B.* **1902 I**, 454). — Setzt man eine genügend konz. Lsg. von  $\text{Mo}_2\text{O}_5,2\text{SO}_3$  der Luft aus, so wechselt die Zus. des erhaltenen blauen Oxyds je nach den Versuchsbedingungen. Es ist möglich, daß mehrere blaue Molybdänoxyde bestehen, die in ihrer Konstitution verschieden sind. BAILHACHE (*Compt. rend.* **133**, (1901) 1210; *C.-B.* **1902 I**, 251). — Über ultramikroskopische Beobachtungen s. BILTZ u. GEIBEL (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 141; *C.-B.* **1906 II**, 851).

c)  $\text{Mo}_{20}\text{O}_{41},21\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $\text{Mo}_2\text{O}_5,18\text{MoO}_2,21\text{H}_2\text{O}$ . *Wasserlösliches Molybdänblau.* — Ammoniummolybdänylchlorid in viel W. wird kürzere Zeit der Luft ausgesetzt. Das Blau wird in W. gelöst, dadurch von etwas unl. Blau getrennt und mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. — Ll. in W. mit sehr tiefer Farbe, unl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem Wasser. KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 158).

	Berechnet	KLASON Gefunden
Mo	59.27	58.97
H <sub>2</sub> O	11.66	12.58
Oxydierender O	0.49	0.47

d)  $\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ . — Man behandelt das Prod., das nach Ausziehen der zur Darst. von  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  von BERLIN (s. S. 895) angegebenen Schmelze mit  $\text{NH}_3$  erhalten wird, mit konz. HCl. — Oxydiert sich etwas bei mehrtägigem Stehen mit lufthaltigem W. (Blaufärbung der überstehenden Fl.). Beim Eintragen in geschmolzenes KOH entwickelt sich lebhaft Gas (jedenfalls H), und es entsteht Kaliummolybdat. Wird nicht angegriffen beim Kochen mit Alkalien, HCl und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L. in w. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer schön grün gefärbten Fl., die sich jedoch unter Entw. von  $\text{SO}_2$  leicht höher oxydiert, zuerst blau und dann farblos wird. Dasselbe tritt bei mehrstündigem Erhitzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im zugeschmolzenen Rohr auf  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  ein.  $\text{HNO}_3$  oxydiert rasch zu unl. Molybdänsäure; Königswasser und Chlorwasser unter gleichzeitiger Lsg. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108).

	MUTHMANN		
Mo	71.43	71.33	71.33
O	28.57		28.52
$\text{Mo}_5\text{O}_{12}$	100.00		

e)  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — 1. Man glüht  $\beta$ ) in der Luftleere. RAMMELSBURG (*Pogg.* **127**, (1866) 290). — 2. Durch vorsichtiges Erhitzen von  $\beta$ ) im  $\text{CO}_2$ -Strom. Das Prod. enthält kleine Mengen von (durch Alkalien ausziehbarem)  $\text{MoO}_3$  und  $\text{MoO}_2$ . KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 148). — 3. Zu Ammoniummolybdat wird ein Gemisch von KJ und HCl gefügt und leicht erhitzt. Das ausfallende Prod. wird durch Dekantieren gewaschen. PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537). — Nach (1) braun. Teilt dem Wasser nur wenig blaue Farbe mit. RAMMELSBURG. Violett-schwarzes Pulver. KLASON. — Das reine ist ll. in W. zu einer stark gefärbten Fl., die, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, sogleich grün und dann gelb wird: Permolybdänsäure (s. S. 908). PÉCHARD. L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl, aber um so schwieriger, je höher die Temp. bei der Darst. war. KLASON.

	Berechnet von		Gefunden	
	KLASON	KLASON	RAMMELSBURG	RAMMELSBURG
Mo	70.56	70.69	70.58	69.81
Oxydierender O	5.84	5.36		

$\beta$ ) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* *Bzw.*  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ . — 1. Ammoniummolybdänylchlorid, in viel W. gelöst, wird in der Kälte unter Rühren mit einer

verd. Lsg. von 3 Mol. wss. NH<sub>3</sub> auf je 1 At. Mo in dünnem Strahl versetzt. Die Verb. ist schwierig auszuwaschen und oxydiert sich langsam dabei. Einige Male mit W. waschen, wiederholt stark pressen und zuletzt in der Luftleere über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trocknen. Kann kaum ganz rein dargestellt werden. KLASON. — 2. Man vermischt die HCl-sauren Lsgg. des Molybdändioxyds und der Molybdänsäure, wäscht den Nd. mit alkoh. NH<sub>4</sub>Cl und trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. RAMMELSBURG (*Pogg.* **127**, (1866) 290). — Ähnelt gefälltem Fe(OH)<sub>3</sub>, hat aber etwas hellere Farbe. Wl. in W. (2 g in 1 l); unl. bei Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl. Weinsäure und ähnliche Säuren verhindern seine Fällung. Unl. in Ätzalkalien, etwas l. in NH<sub>3</sub>, viel mehr l. in Alkalikarbonaten und in Ammoniumkarbonat. Ist das einzige bekannte Pentoxyhydrat, das keine sauren Eigenschaften besitzt. KLASON.

	Berechnet von KLASON	KLASON Gefunden		RAMMELSBURG Gefunden	
Mo	58.38	58.12	60.58	57.61	56.32
Oxydierender O	4.90	4.08	4.81		
H <sub>2</sub> O	16.56	17.09	15.50	18.38	18.66

Vgl. zu den Zahlen von RAMMELSBURG die Verb. Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·5H<sub>2</sub>O.

f) Mo<sub>4</sub>O<sub>10</sub>·3H<sub>2</sub>O(?). — Entsteht bei der Einw. von gasförmigem HJ auf Molybdänsäure. Einzelheiten im Original. — Blau. Als Reduktionsprodukt zu betrachten. SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 236).

	Berechnet	SMITH u. OBERHOLTZER Gefunden	
Mo	64.21	64.35	
H <sub>2</sub> O	9.03	8.74	

g) Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Molybdändioxydmolybdat*. *Blaues Molybdänoxyd*. α) *Wasserfrei*. — Natürlich als *Ilsemannit*. Soll entstanden sein durch Einw. von SO<sub>3</sub> auf Wulfenit. HÖFER (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 566). Ilsemannit ist nicht Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108). — 1. Bildet sich fast immer zuerst beim Behandeln in Lsg. befindlicher Molybdänsäure mit reduzierenden Agentien. Bei längerer Einw. oder beim Erwärmen findet gewöhnlich weitere Reduktion statt unter B. grüner oder brauner Lsgg. Bei der Oxydation niederer Molybdänoxyde ist das blaue Oxyd immer das letzte Prod. vor der Molybdänsäure. Eine reine Lsg. von Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> wird durch Erwärmen von Mo in wss. Molybdänsäure dargestellt. Da ein Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht schadet, so wurde die leicht rein darstellbare Molybdänschwefelsäure verwendet. (Näheres im Original.) MUTHMANN. — 2. Eine schwach saure Lsg. von Ammoniummolybdat (aus 50 g MoO<sub>3</sub>) wird mit 10%iger SnCl<sub>2</sub>-Lsg. (15 bis 25 cem) gefällt, der Nd. einige Male durch Dekantieren gewaschen, abgesaugt und bei 100° getrocknet. ROGERS u. MITCHELL (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 350; *C.-B.* **1900** II, 366). — 3. Eine saure Lsg. von Ammoniummolybdat und einige Tropfen wss. SO<sub>2</sub> zur Lsg. von Hypophosphiten zugesetzt, gibt eine blaue Fällung bzw. Blaufärbung. Die anderen Säuren des P geben diese Rk. nicht. Alkaloide und die meisten Salze (außer Chloraten, Sulfiden und Hyposulfiten) verhindern ihr Eintreten nicht. Der blau färbende Körper enthält wahrscheinlich die Verb. Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. MILLARD (*Pharm. J. Trans.* [3] **19**, 585; *J. B.* **1889**, 2357). — 4. Durch Elektrolyse von geschmolzenem MoO<sub>3</sub> in einem U-Rohr mit Platindrahtelektroden werden glänzende Kristalle erhalten, die durch NH<sub>3</sub> von freiem MoO<sub>3</sub> zu befreien sind. BUFF u. WÖHLER (*Ann.* **110**, 275; *J. B.* **1859**, 37). Vgl. jedoch MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108). — 5. Man erhitzt ein Gemenge von 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·7MoO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O mit wenigstens 2 T. Molybdänsäure in geschlossenem Tiegel bis zum Schmelzen und laugt überschüssiges MoO<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub> aus. Bei mehr Ammoniumsalz ist ein mattbraunes sauerstoffärmeres Pulver beigemischt. BERLIN (*J. prakt. Chem.* **49**, 447; *J. B.* **1850**, 308). So nicht ganz stickstofffrei. UHRLAUB (*Verbb. einiger Metalle mit Stickstoff*, Göttingen **1859**, 21). — 6. Man erhitzt Ammoniummolybdändioxydmolybdat bei Luftab-

schluß. RAMMELSBURG (*Pogg.* **127**, (1866) 290). Über Darst. von Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> s. auch bei 18MoO<sub>3</sub>, 14NH<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O, 18H<sub>2</sub>O. BAERWALD (*Dissert.*, Berlin 1885).

Nach (4) fast vollkommen kupferfarbene Kristallblättchen, die an der Luft beim Trocknen bläulich anlaufen; sehr gute Leiter der Elektrizität. Nach (6) dunkelblau; nach (5) beinahe metallisch glänzendes, zwischen braun-gelb und violett gefärbtes Pulver. — Blauviolett kristallinisches Pulver. BAERWALD. — Leichter durch H reduzierbar als MoO<sub>3</sub>, ROGERS u. MITCHELL, als MoO<sub>3</sub> oder MoO<sub>2</sub> (s. S. 891). MARTIN (*Chem. N.* **92**, 185; *C.-B.* **1905** II, 1617). — (4) und (5) werden durch NH<sub>3</sub> nicht angegriffen, von HNO<sub>3</sub> leicht oxydiert, (4) wird von HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht angegriffen. — Alkalien zers. unter B. des entsprechenden Molybdats und Abscheidung von Molybdändioxydhydrat. Scheint mit Säuren Verbb. einzugehen. MUTHMANN.

Über *kolloidales* Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: BILTZ (*Ber.* **37**, 1095; *C.-B.* **1904** I, 1123), sein Verhalten zur Faser: BILTZ (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1904**, 1; *C.-B.* **1904** I, 1039). Über kolloidal gelöstes Molybdänblau s. BILTZ. Die blaue Lsg. zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie die kolloidale Molybdänsulfidlösung. WINSSINGER (*Bull. Acad. Belg* [3] **15**, 390; *J. B.* **1888**, 290).

	Berechnet von			Gefunden		
	MUTHMANN	RAMMELSBURG (1)	BERLIN (2)	WÖHLER (3)	MUTHMANN (Mittel)	BAERWALD
Mo	69.23	68.00	69.26	69.33	69.00	69.38

β) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Mol.-Gew.: Gef. 447, 481 (ber. 416). MARCHETTI. — 1. Man setzt Mo oder das Molybdändioxydhydrat, mit W. befeuchtet, längere Zeit der Luft aus oder kocht es an der Luft mit W. — 2. Man reibt 4 T. Molybdänsäure mit 2 T. Mo oder mit 3 MoO<sub>2</sub> und wenig W. in der Wärme zu feinem Brei, kocht diesen mit wenig W. aus, gießt ab, reibt den Rückstand wieder, kocht mit frischem W. aus und dampft die erhaltenen blauen Lsgg. bei abgehaltener Luft oder in Berührung mit etwas Mo ab. BUCHOLZ. — 3. Man mischt wss. Lsg. von 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O mit der Lsg. von MoO<sub>2</sub> in HCl. Die Fl. wird sogleich dunkelblau und läßt das blaue Oxyd fallen, das man auf einem Filter sammelt. Durch dieses geht eine hellblaue Fl., wenn das Ammoniummolybdat, eine grüne, wenn die Lsg. von MoO<sub>2</sub> in HCl im Überschuß angewandt worden war. Man wäscht das Hydrat zuerst mit NH<sub>4</sub>Cl-haltigem W., das sich nur wenig färbt, dann mit A. oder mit k. W., die jedoch mehr lösen, und trocknet an der Luft, wobei es sich nicht oxydiert. BERZELIUS. — 4. Man erwärmt Calciummolybdat mit verd. HCl bis zur Lsg., fügt auf 3 T. Calciummolybdat 2 T. Rohr- oder Traubenzucker hinzu, kocht einige Minuten, fällt die dunkelblaue Lsg. mit konz. NaCl oder CaCl<sub>2</sub> und wäscht den Nd. mit dem Fällungsmittel, zuletzt mit wenig Wasser. MASCHKE (*Z. anal. Chem.* **12**, 384; *C.-B.* **1874**, 197). Vgl. SCHÖNN (bei Molybdaten). — 5. Mo wird in starkem Königswasser aufgelöst, die überschüssige HNO<sub>3</sub> durch Eindampfen verjagt, indem in dem Maße, wie die Fl. sich konzentriert, HCl hinzugefügt wird. Wenn kein Geruch nach Cl oder nitrosen Dämpfen mehr wahrzunehmen ist, wird bis zur B. von Krüstchen auf der Oberfläche der Fl. eingedampft, das gleiche Vol. W. hinzugefügt, nach Abkühlenlassen filtriert, falls sich ein kristallinischer Nd. von Molybdänsäure gebildet hat, und elektrisch reduziert. Die Fl. wird sofort grünlich, dann intensiv blau. Nach 2 bis 3 Stunden saugt man die an der Kathode ausgeschiedene Verb. ab und trocknet zwischen Fließpapier. MARCHETTI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 391).

Dunkelblaues indigoähnliches Pulver von bitterem herbem metallischem Geschmack. BUCHOLZ. Glänzendes kristallinisches fast scharzes Pulver, das, noch feiner pulverisiert, intensiv blau erscheint. Durch Konzentrieren der Mutterlauge in der Luftleere können 2 bis 3 mm große Kristalle von intensiver Indigofarbe mit metallischen oberflächlichen Reflexen erhalten werden. MAR-

GHETTI. Triklin; {001}, {010}, {110}, {110}. (010):(001) = 72°45'; (001):(110) = 64°47'; (001):(110) = 81°07'; (110):(010) = 59°36'; (110):(110) = 58°18'. Nur angenäherte Messungen. BARTALINI bei MARCHETTI. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 125). — Läßt sich durch Glühen in der Luftfeuchte von W. befreien. BERZELIUS. Rötet stark Lackmus. In W. sehr (zll. MARCHETTI) reichlich l., besonders in h., ohne daß sich beim Erkalten etwas absetzt. BUCHOLZ. Zll. in W. mit intensiv blauer Färbung. Nach Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl zur konz. Lsg. scheidet sich beim Stehen der Fl. die kristallinische Verb. ab, mit denselben Eigenschaften wie vorher; die Fl. bleibt nach wie vor intensiv blau. MARCHETTI. — Aus der stark dunkelblauen wss. Lsg., die bei großer Konz. Sirupkonsistenz besitzt, BUCHOLZ, schlägt NH<sub>4</sub>Cl den größten Teil des Hydrats nieder, doch bleibt sie noch blaßblau (intensiv blau. MARCHETTI). Beim Abdampfen an der Luft wird sie durch Oxydation blasser. A. löst ein wenig. BERZELIUS. Das nach (4) dargestellte ist ll. in W. und A. zu sehr stark gefärbten Lsgg. Die wss. Lsg. wird sehr leicht entfärbt durch Alkalien, Cl, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HMnO<sub>4</sub> und, nach dem Erhitzen, anscheinend auch durch andere Substanzen. MASCHKE. Die Verb. wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zuerst entfärbt, dann gelb gefärbt. SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* 9, (1870) 42). Vgl. Molybdate.

NH<sub>3</sub> und KOH entziehen MoO<sub>3</sub> und hinterlassen MoO<sub>2</sub>. Sehr verd. Alkali löst alles und setzt erst beim Kochen MoO<sub>2</sub> ab. Ebenso wirken stärkere Säuren auf die geglühte Verb. — Gef. 56.73% Mo (ber. 56.92). MARCHETTI.

γ) Salze? — Die Säuren bilden mit β) dunkelblaue Lsgg., die beim Abdampfen sirup- oder extraktartige dunkelblaue Massen liefern und sich an der Luft, besonders in der Wärme, durch Oxydation entfärben. KOH entfärbt die blaue Lsg. unter Fällung des braunen Molybdändihydroxyds, bei großer Verd. bleibt jedoch die Fl. blau; NH<sub>4</sub>Cl fällt nur einige dieser Lsgg. BUCHOLZ, BERZELIUS.

h) Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. α) Wasserfrei. — Aus 4 T. MO<sub>3</sub> und 1 T. KJ durch Erhitzen bei Luftabschluß. Die sonst erhaltenen Reduktions-Prodd. sind sehr wechselnd zusammengesetzt. — Stahlblau, metallglänzend und kristallinisch, u. Mk. nur selten deutliche längsäulige Formen; Strich schmutzig blau. — Gef. 68.60, 68.71, 68.25% Mo; (ber. 68.55). SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 440).

β) Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2MoO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O. — Durch Einw. von BaMoO<sub>4</sub> auf Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.2SO<sub>4</sub>. — L. in W. Zeigt die Eigenschaften des von GUICHARD aus MoO<sub>2</sub> dargestellten blauen Oxyds. Bei Einw. von Alkalien entsteht ein hellrotes Oxyd, das durchaus verschieden von MoO<sub>2</sub> ist. S. a. bei (Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.18H<sub>2</sub>O (S. 898). BAILHACHE (*Compt. rend.* 133, 1210; *J. B.* 1901, 484).

i) Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. α) Wasserfrei. — 1. Man erhitzt Mo oder MoO und Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht zu lange an der Luft. BERZELIUS. RAMMELSBERG (*Pogg.* 127, (1866) 290). — 2. Man glüht β) im Vakuum. BERZELIUS. — Nach (1) fast schwarz, nach (2) braun. Teilt dem W. nur wenig blaue Farbe mit.

Das Molybdänblau von BERZELIUS enthält kein Dioxyd, sondern Semipentoxyd; es ist kein Molybdat eines Molybdänoxydes, sondern gehört den sog. komplexen Säuren bzw. Salzen an. KLASON (*Ber.* 34, (1901) 158).

β) Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. MoO<sub>2</sub>.4MoO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. — 1. Durch Vereinigung von MoO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub> bei Ggw. von W. — 2. Man läßt MoO<sub>3</sub> in W. in Berührung mit reduziertem Mo, filtriert nach mehreren Tagen die erhaltene blaue Lsg. ab und behandelt von neuem, gegen Luft geschützt, mehrere Tage mit überschüssigem Mo-Metall. — 3. Man fällt (in der Kälte, GUICHARD) in HCl gelöstes (überschüssiges, GUICHARD) MoO<sub>2</sub> durch in HCl gelöstes Ammoniummolybdat, wäscht den blauen Nd. mit einer gesättigten NaCl-Lsg.,

dialysiert mehrere Tage und verdampft die dadurch von fremdem Salz befreite blaue Lsg. in H oder in der Luftleere. RAMELSBERG (*Pogg.* **127**, (1866) 281); man wäscht den blauen Nd. sorgfältig bis zur vollkommenen Entfernung der HCl in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, trocknet in der Luftleere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder besser durch trocknen H im Wasserbad. GUICHARD (*Compt. rend.* **131**, 389; *C.-B.* **1900** II, 662).

Nicht hygroskopisches, kolloidales Pulver, D.<sup>18</sup> 3.6. Sll. in W., liefert beim Eindampfen einen sirupdicken, immer fester werdenden Rückstand. Verliert unter Farbenänderung sein Kristallwasser bei 100° und hinterläßt dabei ein inhomogenes Gemisch von MoO<sub>3</sub> und MoO<sub>2</sub>. H macht Mo frei, Cl liefert MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Trocknes NH<sub>3</sub> bildet ein Gemenge von MoO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub>, reduziert bei höherer Temp. unter Mo-Abscheidung. Einige Säuren (z. B. Essigsäure) wirken nicht ein, dagegen alkal. Lsgg. Eine genügend konz. Lsg. von i, β) wird durch 4<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ige HCl teilweise, durch 20<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ige HCl vollständig gefällt; durch HCl von noch stärkerer Konz. wird die Fl. erst gelb, dann grün. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt wie HCl, HNO<sub>3</sub> oxydiert schnell zu MoO<sub>3</sub>. Über Formel und Analyse s. im Original. GUICHARD (*Compt. rend.* **131**, 419; *C.-B.* **1900** II, 663; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620).

Als notwendige Folge der Annahme, daß MoO<sub>2</sub> keine Salze zu bilden vermag, muß man dem blauen Molybdänoxid statt MoO<sub>2</sub>.4MoO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O die Konstitution Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.3MoO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O zuerteilen. GUICHARD (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 446; *C.-B.* **1907** II, 211). S. auch beim Dioxyd und Trioxyd.

k) Mo<sub>20</sub>O<sub>57</sub>.18H<sub>2</sub>O. *Bzw.* 3Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.18H<sub>2</sub>O. — Durch Einw. von 3BaO.7MoO<sub>3</sub> auf Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.2SO<sub>3</sub>. — Besitzt dieselben Eigenschaften und scheinbar die gleiche Farbenintensität wie Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2MoO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O (s. S. 897). BAILHACHE.

l) Mo<sub>7</sub>O<sub>20</sub>. — 1. Konz. Lsgg. des gewöhnlichen Ammoniumparamolybdats oder von Natriummolybdät werden mit HCl stark angesäuert und in einer matten Platinschale 2 bis 3 Min. mit 2.5 Amp. elektrolysiert. Der Nd. wird wegen seiner Leichtlöslichkeit mit möglichst k. W. ausgewaschen und bei 105° getrocknet. — Gef. 67.68, 67.41, 67.6% Mo (ber. 67.74). JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

m) Mo<sub>26</sub>O<sub>77</sub>.24H<sub>2</sub>O. *Bzw.* Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.24MoO<sub>3</sub>.24H<sub>2</sub>O. (*Unlösliches Molybdänblau.*) — 150 g Ammoniummolybdänylchlorid, in etwa 2.5 l W. gelöst, werden den ganzen Sommer der Luft ausgesetzt (daneben ist etwas in der Lsg. befindliche Molybdänsäure). — Eine der Phosphormolybdänsäure analoge Verb. KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 158).

	Berechnet	KLASON Gefunden
Mo	60.00	60.11
Oxydierender O	0.39	0.37
H <sub>2</sub> O	10.39	9.59

Enthält wahrscheinlich mehr H<sub>2</sub>O, als die Formel angibt. KLASON.

**E. MoO<sub>3</sub>. Molybdäntrioxyd.** [Sowohl für die wasserfreie wie für die wasserhaltige Verb. findet sich in der Literatur die Bezeichnung *Molybdänsäure*. KIESER.] — Die käufliche Molybdänsäure ist Monoammoniumanhydrotrimolybdät, NH<sub>3</sub>.3MoO<sub>3</sub>.<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 153). — Dem Molybdänsäureanhydrid scheint die Formel Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zuzukommen. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **53**, 129; *C.-B.* **1905** II, 1076).

a) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Molybdät*. — α) *Bildung und Darstellung.* — Darst. der Molybdänsäure oder des Ammoniummolybdats, woraus dann MoO<sub>3</sub> gewonnen wird, s. S. 877. — 1. Beim fortgesetzten Erhitzen des Mo oder seiner niedrigeren Oxyde, oder des Molybdänsulfids an der Luft. — 2. Bei der Einw. der HNO<sub>3</sub> auf dieselben Körper. — 3. Beim Glühen des Metalls oder der Oxyde

in Wasserdampf, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 356), oder mit KOH LIEBIG (*Kastn. Arch.* **2**, (1824) 57), unter Wasserstoffentwicklung. — 4. Aus Ammoniumphosphormolybdat durch Sublimieren. STIERLIN (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 464).

β) *Reinigung*. — Unreine Molybdänsäure läßt sich durch Umwandlung in Ammoniumsalz und Umkristallisieren dieses Salzes reinigen; bei Ggw. von  $H_3PO_4$  sicher, wenn man letztere aus der ammoniakalischen Lsg. durch  $MgCl_2$  ausfällt. In dieser Weise läßt sich auch aus den bei Best. von  $H_3PO_4$  abfallenden Lsgg. die Molybdänsäure wiedergewinnen. S. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **10**, 204; *J. B.* **1871**, 942), auch MUCK (*Z. anal. Chem.* **8**, 377; **10**, 307; *J. B.* **1869**, 917; **1871**, 942), MASCHKE (*Z. anal. Chem.* **12**, 380; *J. B.* **1873**, 943), UELSMANN (*das.* **16**, (1877) 52). — Käufliche unreine Molybdänsäure mit Gehalt an Na und  $H_2SO_4$  reinigt DEBRAY (*Compt. rend.* **46**, 1098; *J. B.* **1858**, 156) durch Mischen mit gleichviel  $NH_4Cl$ , Erhitzen in einem hessischen Tiegel bis zum Rotglühen, Auswaschen mit W. und durch Rösten des zurückbleibenden Gemenges von Mo, Molybdänoxyd und Molybdänsulfid oder durch Oxydation mit  $HNO_3$ . So kann man auch das beim Schmelzen von Gelbbleierz mit  $Na_2CO_3$  erhaltene Natriummolybdat verarbeiten. ELBERS.

γ) *Physikalische Eigenschaften*. — Weißes zartes talkähnliches Pulver; geschmolzen gräulich- oder gelblichweiß, strahlig kristallinisch, von D.<sup>21</sup> 4.39. SAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **47**, 256; *J. B.* **1863**, 15). Durch Sublimieren sehr glänzende farblose durchsichtige dünne Tafeln, aus dem Schmelzfluß Nadeln des rhombischen Systems.  $a : b : c = 0.3872 : 1 : 0.4792$ . Tafeln nach {010}, mit {100}, {203}, {102}, {103}, {001}. Nadeln von {010}, {430} mit {203} am Ende.  $(430) : (010) = 73^\circ 12'$ ;  $(203) : (001) = 39^\circ 57'$ ;  $(102) : (001) = 31^\circ 55'$ ;  $(103) : (001) = 22^\circ 53'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach {010}, deutlich nach {100}, {001}. A. E. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **112**, (1861) 160). GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 110). Nach (4) äußerst dünne, h. gelbe, k. weiße, perlmutterglänzende Schüppchen und Täfelchen von rhombischer Struktur. Diese Täfelchen sind sehr zerbrechlich und teilen sich beim Druck zwischen den Objektgläsern zu feinen Nadeln. Täfelchen und Nadeln zeigen im Polarisationsmikroskop ein wunderbares Farbenspiel. STIERLIN.

*Reflektionsvermögen:*

Wellenlänge	7530	6685	6080	5570	4920	4685	4500	4340
bei 25°		0.695	0.613	0.517	0.309	0.139	0.068	0.045
bei 275°	0.720	0.596	0.465	0.335	0.101		0.040	

Das Reflektionsspektrum rührt vom Licht her, das teils von der Oberfläche (nahezu weiß), teils von inneren Flächen reflektiert ist; die Farbe des Pigments wesentlich von dem aus dem Innern reflektierten Licht. NICHOLS u. SNOW (*Phil. Mag.* [5] **32**, 401; *J. B.* **1891**, 324). — Molybdänsäure und Alkalimolybdate können, obwohl selbst inaktiv, das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen erhöhen. Genauer wurde die Änderung des Drehungsvermögens der Weinsäure beim Zufügen von Natriummolybdat untersucht. GERNEZ (*Compt. rend.* **104**, 783; *J. B.* **1887**, 362). — S. auch später, besonders bei komplexen Säuren und ihren Salzen. —  $MoO_3$  ist ein guter Leiter der Elektrizität. BLEEKRODE (*Phil. Mag.* [5] **5**, 375, 439; *J. B.* **1878**, 148).

δ) *Chemisches Verhalten*. 1. *Am Licht und beim Erhitzen; Reaktion*. — Über Lichtwirkung s. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, 340; *Monatsh.* **6**, 495; *J. B.* **1885**, 347). — Färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen citronengelb. Schmilzt in Rotglut (bei Gehalt an Alkali leichter) zu einer braungelben Fl.; verflüchtigt sich in verschlossenen Gefäßen erst bei hoher Temp., an der Luft schon beim Schmelzen als weißer Rauch, der sich über der geschmolzenen M. zu einem kristallinischen Sublimat verdichtet. Schmilzt bei Luftzutritt unzers. bei etwa  $791^\circ$ . GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 113). Verflüchtigt sich auf Platin-

draht in der blauen Flamme des Lötrohrs unter gelbgrüner Färbung derselben. PLATTNER, besonders nach dem Befeuchten mit HCl. MERZ (*J. prakt. Chem.* **80**, 495; *J. B.* **1860**, 698). Verliert bei 1750° etwas Sauerstoff. READ (*J. Chem. Soc.* **65**, 313; *J. B.* **1894**, 5). Wird im Knallgasgebläse zum Metall. KASTNER (*Kastn. Arch.* **26**, (1835) 465). Schmeckt scharf, metallisch. Rötet Lackmus. Bräunt Kurkuma, besonders in HCl- oder HNO<sub>3</sub>-saurer Lsg. WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* **9**, 282; *J. B.* **1860**, 159). A. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* **80**, 119; *J. B.* **1860**, 159).

2. *Gegen Reduktionsmittel im allgemeinen.* — Man erhält 1. MoO<sub>2</sub>, wenn sauren Alkalimolybdaten O entzogen wird; 2. Mo<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, wenn während der Reduktion überschüssiges freies MoO<sub>3</sub> vorhanden war; 3. Mo durch länger andauernde Einw. reduzierender Gase bei sehr hoher Temp. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108). Das Endprodukt der Reduktion auf nassem Wege ist ein zwischen Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MoO liegendes Suboxyd, wohl Mo<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, dessen Lsg. an der Luft augenblicklich zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydiert wird. v. d. PFORDTEN (*Ann.* **222**, (1884) 137).

3. *Gegen Wasserstoff.* — Durch Glühen mit H tritt Reduktion zu Metall, durch Digerieren mit HCl und Kaliumamalgam, oder Zn oder anderen das W. zers. Metallen und durch Cu zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein, KASTNER; bei 300° bis 470° zu MoO<sub>2</sub> (ohne daß die Oxyde Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Mo<sub>2</sub>O<sub>12</sub> entstehen), bei über 500° zu Mo, nicht zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. GUICHARD (*Compt. rend.* **125**, 26; *C.-B.* **1897** II, 407; *Compt. rend.* **125**, 105; *C.-B.* **1897** II, 470; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 902). Gibt in andauernd aber nur schwach entwickeltem H ein Braun, das bald in Hellgrün übergeht. Manchmal tritt zuerst eine bläuliche Farbe auf, die aber auch in Hellgrün übergeht. REICHARD (*Chem. Ztg.* **27**, 1; *C.-B.* **1903** I, 362). Bei der Reduktion von Molybdänoxyd in H gibt es nach HITCHCOCK (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 232; *C.-B.* **1898** I, 880) N ab; die Dichte des Gases war für N anormal, doch konnte im Spektrum des Gases Argon oder Helium nicht nachgewiesen werden.

4. *Gegen Metalle.* — Glühen mit K oder Na reduziert unter starker Feuererscheinung zu Metall. KASTNER. Beim Schmelzen mit Mg heftige Detonation, WARREN (*Chem. N.* **60**, 187; *J. B.* **1889**, 2309); Reduktion zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durch Zn zu Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. EHRENFELD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 381; *J. B.* **1895**, 856). Wird in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lsg. durch Mg oder Zn zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziert; ebenso wirkt Zn mit Ni, Ag, Cd oder Pt überzogen; mit Pt überzogenes Zn wirkt langsamer als Zn allein, mit Cd überzogenes Zn wirkt am schnellsten. CHAPMAN u. LAW (*The Analyst* **32**, 250; *C.-B.* **1907** II, 740). MoO<sub>3</sub> wird mit Zn im Reduktor (von BARBA) zu Mo<sub>24</sub>O<sub>37</sub> reduziert. BLAIR u. WHITFIELD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 747; *J. B.* **1895**, 2780). Molybdänsäure wird im JONES'schen Zinkreduktor vollständig zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziert. RANDALL (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **24**, 313; *C.-B.* **1907** II, 1593). Wird durch Digestion mit W. und Mo zu blauem Oxyd reduziert. UHRLAUB. Die Reduktionswirkung des Mo auf Lsgg. von MoO<sub>3</sub> oder Molybdaten hängt wesentlich von der Acidität der Lsg. ab. Bei neutraler oder nur schwach saurer Lsg. geht die Reduktion nur bis zum Molybdänmolybdat oder blauen Oxyd. Sind jedoch wenigstens 200 g HCl-Gas oder 560 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1 l Fl., so wird bekanntlich das zuerst gebildete Molybdänmolybdat wenigstens teilweise zers. in das Chlorid oder Sulfat eines niederen Molybdänoxyds und Molybdänsäure; letztere bleibt gelöst und wird durch Mo unter Braunfärbung der Fl. ebenfalls zum niederen Oxyd reduziert. Das hier entstehende niedere Oxyd ist nicht, wie BERZELIUS und RAMMELSEBERG angeben, MoO<sub>2</sub>, sondern Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. GUICHARD (*Compt. rend.* **143**, 744; *C.-B.* **1907** I, 223). Molybdänoxyde

werden leicht durch das metallische oder graphitische Si reduziert. WARREN (*Chem. N.* **64**, 75; *J. B.* **1891**, 466).

5. *Gegen Stickstoffverbindungen.* — Wird durch Erhitzen in trockenem  $\text{NH}_3$  je nach der Temp. in verschiedene N, H und O enthaltende Gemenge zersetzt. UHRLAUB. S. Mo und N. Hydrazinhydrat reduziert unter sehr heftiger Einw. zu  $\text{MoO}_2$ . SCHRADER (*Dissert. Kiel*, **1893**; *Chem. Ztg.* **17**, Rep. 234; *J. B.* **1893**, 332); CURTIUS u. SCHRADER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, 311; *J. B.* **1893**, 332; **1894**, 431). NO greift nicht, EHRENFELD, bei  $500^\circ$  nicht an, SABATIER u. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 348; *J. B.* **1896**, 411); zers., bei Ggw. von W., unter B. salpetriger Säure zu blauem Oxyd. KASTNER.

6. *Gegen Schwefelverbindungen.* — Wird durch wenig  $\text{H}_2\text{S}$  bei Ggw. von W. oder beim Erwärmen, unter Abscheidung von S durch  $\text{SO}_2$  unter B. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu blauem Oxyd. KASTNER. Durch überschüssigen  $\text{H}_2\text{S}$ , bei Ggw. von W. oder beim Erhitzen zu Molybdänsulfid. UHRLAUB. — Wirkt schon in äußerst geringen Konz. auf die Rk. zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tiefgreifend verändernd. ABEL (*Monatsh.* **28**, (1907) 1239; *C.-B.* **1908**I, 595).

7. *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — Es tritt Zers. ein: Durch trocknes Cl beim Erhitzen zu Molybdänoxychlorid, jedoch schwieriger als  $\text{MoO}_2$ , H. ROSE; durch gasförmige HCl bei  $150^\circ$  bis  $200^\circ$  in weißes Molybdänhydroxychlorid, DEBRAY; durch kochende HCl unter Entw. von Cl zu blauem Oxyd; durch wss. HJ unter Abscheidung von J und B. einer erst grünen, dann blauen Lsg. KASTNER. — Färbt sich mit  $\text{PCl}_3$  unter Wärmeentwicklung blau, beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohr auf  $160^\circ$  braun und zers. sich nach der Gleichung:  $\text{MoO}_3 + \text{PCl}_3 = \text{MoO}_2 + \text{POCl}_3$  und:  $3\text{MoO}_3 + 2\text{POCl}_3 = 3\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ . MICHAELIS (*Jenaische Z.* **7**, 110; *J. B.* **1871**, 249).  $\text{PCl}_5$  färbt  $\text{MoO}_3$  blau und violett und bildet unter Freiwerden von Wärme, weißen und roten Dämpfen ein rotes Öl, bei dessen Destillation  $\text{POCl}_3$ , gelbweißes Molybdänoxychlorid und später „rotes wolliges Molybdändichlorid“ auftreten. SCHIFF (*Ann.* **102**, 116; *J. B.* **1857**, 106). Es entweichen weiße und dann braune Dämpfe, während schwarzes nadeliges  $\text{MoCl}_5$  zurückbleibt. EHRENFELD.  $\text{MoO}_3$  in  $\text{CCl}_4$ -Dampf zur Dunkelrotglut erhitzt, gibt Molybdänoxychlorid; außerdem Molybdänchlorid, das in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$  l. ist. Diese dunkelblutrote Lsg. wird an feuchter Luft augenblicklich blau. Statt  $\text{CCl}_4$  kann eine Mischung von Cl und CO angewandt werden. QUANTIN (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1075). —  $\text{SiCl}_4$  gibt freies Cl,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , RAUTER (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 647); greift nicht an. EHRENFELD. —  $\text{MoO}_3$  vermag KJ durchgreifend zu zerlegen. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 434). Bei Ggw. von O zersetzt  $\text{MoO}_3$  das KJ leicht, zerlegt fast sämtliche Chloride unter B. von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , die Fluoride unter B. von Oxyfluoriden. Bei Luftabschluß zerlegt  $\text{MoO}_3$  die Alkalichloride unter B. von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , die Bromide unter B. von  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ . S. ferner bei  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{MoO}_2\text{F}_2$ . SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 232). Vgl. auch SCHÖNBEIN (*J. B.* **1849**, 252).  $\text{SnCl}_2$  reduziert unter B. von Zinnoxid zu blauem Oxyd. UHRLAUB. Molybdänsäure in HCl wird durch  $\text{SnCl}_2$  zu  $\text{MoCl}_5$  reduziert,  $\text{MoCl}_5$  kann maßanalytisch mittels  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. bestimmen, indem man einen Überschuß der letzteren mit  $\text{FeCl}_2$  zurücktitriert, hierauf läßt sich eine Methode zur volumetrischen Best. von P in Eisen und Stahl gründen. CAMPBELL (*J. anal. Chem.* **1**, 370; *Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 703; *J. B.* **1889**, 2353). — Dampfförmiges  $\text{FeCl}_3$  wird von glühendem  $\text{MoO}_3$  unter B. von Molybdänoxychlorid und von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  leicht absorbiert. GEUTHER (*Ann.* **106**, 239; *J. B.* **1858**, 165). Trägt man in geschmolzenes  $\text{KClO}_3$  eine kleine Menge  $\text{MoO}_2$  oder  $\text{MoO}_3$  ein, so wird sofort mehr O mit sehr viel

Cl entwickelt. HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* 58, 309; *J. B.* 1888, 465).

8. *Gegen Phosphor- und Arsenverbindungen.* — Die freie Molybdänsäure wird durch  $\text{PH}_3$ , langsam schon in der Kälte, schneller in der Wärme, zu den intensivblauen niederen Oxyden reduziert. KULISCH (*Ann.* 231, 327; *Dissert. Berlin* 1885; *C.-B.* 1885, 805; *J. B.* 1885, 431). Phosphin reduziert zu purpurnem  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ . EHRENFELD. — Phosphorsalz bildet mit  $\text{MoO}_3$  auf Pt in der äußeren Lötrohrflamme ein klares, in der Hitze grünes, in der Kälte farbloses Glas. Dieses läßt sich bei längerem Behandeln in der äußeren Flamme auch in der Hitze farblos erhalten. Dagegen wird es in der innern Flamme oder auf Kohle in der Hitze schwarz oder dunkelblau und undurchsichtig, in der Kälte schön grün und durchsichtig. BERZELIUS. — S. auch bei 9).  $\text{AsH}_3$  wirkt ähnlich wie Phosphin. EHRENFELD.

9. *Gegen Kohle und Kohlenstoffverbindungen.* — Durch Glühen mit Kohle findet Zers. zu Metall statt. KASTNER. — In der innern Flamme wird  $\text{MoO}_3$  blau, dann braun; auf der Kohle schmilzt es, zieht sich in dieselbe, und wird bei starkem Feuer zu feinverteiltem Metall (Carbid, DEBRAY) reduziert, das sich durch Schlämmen erhalten läßt. BERZELIUS. —  $\text{CaC}_2$  reduziert die Oxyde von Molybdän unter B. von Ca-Legierungen. [Vgl. dagegen MOISSAN (*Compt. rend.* 125, 839).] WARREN (*Chem. N.* 75, 2; *J. B.* 1897, 763). — CO gibt in der Glühhitze zuerst violett gefärbte Körper; im ersten Stadium wahrscheinlich  $\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ , dann  $\text{MoO}_3$ ; bei längerer Einw. Metall. MUTHMANN (*Ann.* 238, (1887) 108). — Äthylen reduziert zu kristallisiertem bronzenem  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , mit Acetylen entsteht daneben ein Molybdän-carbid von der angenäherten Formel  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Mit Methan entsteht  $\text{MoO}_2$  und Mo. Äthan ist ohne Einw. EHRENFELD. — Gibt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vor dem Lötrohr auf Pt unter Aufbrausen ein in der Hitze klares, in der Kälte milchweißes Glas, das in der innern Flamme braun wird, in der Hitze durchsichtig, in der Kälte trübe, und aus dem in der innern Flamme bei größerem Gehalt an  $\text{MoO}_3$  braunes Oxyd und Mo reduziert wird. Auf der Kohle ziehen sich die ersten Anteile in dieselbe und werden zu Mo reduziert; legt man hierauf frisches  $\text{MoO}_3$  mit wenig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf und gibt starkes Reduktionsfeuer, so erhält man ein aus Mo und Natriummolybdat bestehendes Korn, durch W. zu scheiden. BERZELIUS. — Die Farbenreaktion mit Rhodanverbindungen beruht, entgegen früheren Annahmen, auf B. eines Salzes des fünfwertigen Mo. Die Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels ist nicht notwendig; HSCN wirkt an und für sich reduzierend auf sechswertiges Molybdän. ROSENHEIM u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 148). — Molybdänoxyd gibt beim Schmelzen mit KSCN stahlfarbnes  $\text{MoS}_2$  (künstlicher Molybdänit), Kaliumsulfomolybdat, KCNS und viel KCN. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 433; *C.-B.* 1905 I, 358). S. a. bei 7).

10. *Verschiedenes.* — Borax löst in der äußeren Lötrohrflamme auf Platin das  $\text{MoO}_3$  zu einem wasserhellen Glase. Dieses wird auf der Kohle in der innern Flamme schmutziggelblichbraun und scheidet bei größerem Gehalt an  $\text{MoO}_3$  unter Trübung viele braune Flocken von  $\text{MoO}_2$  ab. BERZELIUS. — Mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (wss. Lsg.) tritt Rk., jedoch nicht quantitativ, ein nach:  $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{MoO}_3 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{MoO}_4$ ; mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (äquivalenter Menge) geschmolzen entsteht  $\text{K}_2\text{O}, \text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{MoO}_3$  (s. dieses). BRADBURY (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 43). Molybdänsäure ist ein Lösungsmittel für Berlinerblau. GUIGNAC (*Compt. rend.* 108, 178; *J. B.* 1889, 622). Starke galvanische Ströme reduzieren zu Metall. KASTNER. — Über die elektrolytische Reduktion in saurer Lsg. s. a. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* 12, 146, 173, 197; *C.-B.* 1906 I, 1084, 1145, 1225). Aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$  wird durch Elektrolyse Mo völlig als Oxydul oder Oxyd ausgeschieden. SCHUCHT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 39, (1880) 121). Mo-Oxyde als Katalyt im Thor-oxydskelett des Gasglühlichtes vgl. KILLING (*J. Gasbel.* 39, 697; *C.-B.* 1897 I, 214; *J. B.* 1897, 687). — Über Anlagerung von  $\text{MoO}_3$  an Anionen unter B. stärkerer Anionen s. ABEGG u. BODLÄNDER (*Z. anorg. Chem.* 20, 453; *C.-B.* 1899 II, 84).

	BERZELIUS	DUMAS	DEBRAY	BUCHHOLZ
Mo	96	66.67	66.62	66.63
30	48	33.33		66.65
$\text{MoO}_3$	144	100.00		67 bis 68

b) *Wasserhaltig*. —  $\text{MoO}_3$  löst sich nach BUCHOLZ in 500 T. k. W., in weit weniger h.; nach HATCHETT in 960 T. h. W. Die Lsg. wird durch  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  nur bei Zusatz einer stärkeren Säure rot gefällt.

$\alpha$ ) *Lösliche Molybdänsäure* [mit GRAHAM'S Säure c) identisch?]. — Man löst ein säureriches Alkalimolybdat, z. B. das gewöhnliche Ammoniumsalz, in W., fällt in der Hitze durch  $\text{BaCl}_2$ , wäscht das Gemenge von Baryumsalzen durch Dekantieren mit h. W., trocknet es auf dem Wasserbade, rührt es mit W. zu einem dünnen Brei an, versetzt mit der zur Fällung des Ba genau erforderlichen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , läßt absetzen und filtriert. Das Filtrat, das weder durch  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{HCl}$  noch durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrübt werden darf, ist völlig farblos, schmeckt stark sauer und metallisch, färbt sich beim Konzentrieren zuerst schwach gelbgrün, dann hell grünblau und hinterläßt neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\alpha$ ) als rissige durchsichtige amorphe durch geringe Reduktion immer blau gefärbte Masse. Frisch dargestellt, zll. in k. W., nach längerem Aufbewahren fast unl., l. jedoch bei gelindem Erwärmen. Filtrierpapier in die konz. Lsg. getaucht, färbt sich im Sonnenlichte bald ziemlich intensiv blau. — Die Lsg. scheidet beim Einengen auf dem Wasserbade allmählich mehr vom Hydrat  $\beta$ ) ab.  $\alpha$ ) enthält neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig getrocknet, was mehrere Monate dauert, 6.62%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für  $7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  6.67), bei 100° getrocknet 6.23, bei 120° 3.16 (ber. für  $4\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  3.03), bei 140° bis 150° getrocknet 2.25, bei 160° bis 170° 1.62 (ber. für  $3\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.55; für  $7\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.74), bei 200° getrocknet 1.38% W.; bei 250° getrocknet ist sie wasserfrei. ULLIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **55**, 767; **60**, 302; *J. B.* **1867**, 226; **1870**, 367).

$\beta$ ) *Pulvriges Molybdäntrioxydhydrat*. — 1. Durch Abdampfen von  $\alpha$ ) auf dem Wasserbade, Waschen des ausgeschiedenen weißen Pulvers mit W., bis dieses milchig durchläuft, und Trocknen bei 100°. — 2. Man kocht  $\text{MgO}, \text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ , mit viel überschüssiger konz.  $\text{HNO}_3$  wäscht das abgeschiedene Pulver mit  $\text{HNO}_3$ -haltigem W., zuletzt mit reinem und trocknet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei 100°. — 3. Man kocht  $\alpha$ ) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wäscht den weißen Nd. mit  $\text{HNO}_3$ -haltigem W., trocknet an der Luft, dann neben  $\text{CaO}$ , zuletzt bei 100°. Enthält nach (1) 2.78, nach (2) 2.59 nach (3) 2.42%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für  $5\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  2.44; für  $9\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  2.70). ULLIK.

$\gamma$ ) *Kristallinisches weißes Molybdäntrioxydhydrat*. —  $\gamma^1$ ) Man läßt eine Lsg. von Molybdänsäure in  $\text{HNO}_3$  freiwillig verdunsten, wäscht das sich dabei ausscheidende weiße Pulver mit W. und trocknet. — Zerteilt sich in W. zu feinen seidenglänzenden Kristallschuppen. Verliert beim Glühen nur einige % nicht saures  $\text{H}_2\text{O}$ . BERZELIUS.

$\gamma^2$ )  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — 1. Die durch Vermischen von  $\text{MgO}, \text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  mit etwa 2 Mol.  $\text{HNO}_3$  erhaltene Fl. setzte nach dem Abfiltrieren des sich ausscheidenden weißen Pulvers bei langem Stehen einmal Kristalldrusen von feinen schiefen Prismen ab, die nur eine Spur Mg und nach dem Trocknen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  11.76% Wasser (ber. 11.11) enthielten. ULLIK. — 2. In Flaschen, die Ammoniummolybdat in  $\text{HNO}_3$ -Lsg. enthielten, mehrmals als weiße Kristalle beobachtet. VIVIER (*Compt. rend.* **106**, (1888) 601). — 3.  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird einige Tage lang mit einer Mischung von Molybdänreagens und W. zu gleichen T. auf 50° bis 60° erwärmt. VIVIER. — 4. Bildet sich stets, wenn suspendiertes  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 70° digeriert wird. ROSENHEIM und BERTHEIM (*Z. anorg. Chem.* **34**, 427; *C.-B.* **1903** I, 952). — 5. Durch Erwärmen der Lsg. von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf  $\alpha$ ) 40° bis 50°;  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat;  $\beta$ ) auf 60° bis 70°;  $\beta$ -Molybdänsäuremonohydrat, (identisch mit dem nach (4) erhaltenen Hydrat). ROSENHEIM u. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 314). — U. Mk. sehr kleine, auf das polarisierte Licht wirkende und scheinbar hexagonale Kristalle. VIVIER.

Nach (4) ganz feine weiße Nadeln, wl. in k. W., stärker l. in heißem. ROSENHEIM u. BERTHEIM. Nach (5.α) in seiner Löslichkeit und den Eigenschaften seiner Lsgg. von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durchaus verschieden, von geringer Molekulargröße: entspricht wahrscheinlich der Formel  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Nach (4) oder (5.β) in Kristallform und Bindungsfestigkeit des  $\text{H}_2\text{O}$  von dem α-Monohydrat verschieden. ROSENHEIM u. DAVIDSOHN. S. auch bei 3).

	Berechnet von		ULLIK	(2)	VIVIER	
	VIVIER				(3)	
$\text{MoO}_3$	88.89				88.87	88.61
$\text{H}_2\text{O}$	11.11		11.76	11.19	11.13	11.39
$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100.00				100.00	100.00
	ROSENHEIM u. BERTHEIM		ROSENHEIM u. DAVIDSOHN			
	(4)		(5α)			
$\text{MoO}_3$	88.53	88.67				
$\text{H}_2\text{O}$	10.95	10.78	11.31	11.44	11.02	
$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.48	99.45				

3) *Kristallinisches gelbes Molybdäntrioxydhydrat*.  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nach ROSENHEIM und DAVIDSOHN ein Polymeres dieser Formel. — Scheidet sich, jedoch nicht immer, aus Lsgg. ab, die 150 g krist. Ammoniummolybdat auf 1 l. W. und 1 l  $\text{HNO}_3$  D. 1.16 enthalten, und zwar fällt bei längerem Stehen allmählich fast alle Molybdänsäure in dieser Form nieder. Ein Zusatz dieses Nd. zu einer frischen Lsg. des Ammoniummolybdats in  $\text{HNO}_3$  beschleunigt die Ausscheidung. Man befreit von  $\text{HNO}_3$  durch Zerreiben und Waschen mit k. Wasser. MILLINGK (*Privatmitteilung*). — 2. Aus Molybdaten von verschiedener Zus. und Herkunft mit  $\text{HNO}_3$ . PARMENTIER (*Compt. rend.* **95**, 839; *C.-B.* **1882**, 774). — 3. Ammoniumparamolybdat-Lsg. (1 l mit 150 g käuflichem Salz) wird bei Zimmertemp. in  $\text{HNO}_3$  (300 ccm konz.  $\text{HNO}_3$ , 1.42, auf 1 l verd.) unter starkem Umrühren eingetragen (nicht umgekehrt!). In der klaren Lsg. werden 200 g festes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gelöst und einige Körnchen  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eingimpft; 8 bis 10 Tage bei Zimmertemp. stehen lassen; Auswaschen durch mehrtägiges Dekantieren mit Eiswasser. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 320). — 4. Ist der gelbe kristallinische Nd. in Lsgg. von Ammoniummolybdat. GRAHAM (*J. Franklin Instit.* **163**, 69; *C.-B.* **1907** I, 795; BLAIR u. WHITFIELD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 747; *J. B.* **1895**, 2780). — Gelbe kristallinische Krusten. MILLINGK. Gute trikline Kristalle. PARMENTIER. Monoklin. GRAHAM. Schöne durchsichtige kanariengelbe Prismen. ROSENHEIM u. BERTHEIM. Monoklin prismatisch; durchsichtig, mit spiegelnden Flächen.  $a : b : c = 1.0950 : 1 : 1.0664$ .  $\beta = 90^\circ 41'$ . Würfelähnliche Kombination von  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ; an den Kanten und Ecken:  $\{102\}$ ,  $\{10\bar{2}\}$ ,  $\{11\bar{1}\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{110\}$  und andere  $\{hkl\}$ .  $(001) : (100) = 89^\circ 19'$ ;  $(102) : (001) = 25^\circ 50'$ ;  $(\bar{1}02) : (001) = 26^\circ 5\frac{1}{2}'$ ;  $(012) : (010) = 61^\circ 56'$ ;  $(210) : (010) = 61^\circ 18'$ ;  $(110) : (010) = 42^\circ 24'$ . Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 124). D.<sup>15</sup> 3.124. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **26**, 6; *C.-B.* **1903** II, 789). Verliert in der (trocknen, PARMENTIER) Luftleere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach etwa 2 Wochen 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und nimmt dabei eine tiefere eigelbe Farbe an. Beim Liegen an der Luft nimmt es das W. nicht wieder auf. ROSENHEIM u. BERTHEIM. Effloresziert; verliert bei  $200^\circ$  das W. völlig und hinterläßt eine bläulich-weiße vollständig sublimierbare Substanz. PARMENTIER. Bei  $18^\circ$  lösen sich 1.066 g  $\text{MoO}_3$ , bei  $70^\circ$  20.550 g  $\text{MoO}_3$  in 1000 g W. Die Löslichkeitskurve zeigt bei  $70^\circ$  einen ausgeprägten Knick und deutet die Umwandlung in  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an. ROSENHEIM u. BERTHEIM. L. in W. und Säuren; die wss. Lsg. rötet Lackmus, bräunt aber Curcuma. MILLINGK. Die Lsgg. verhalten sich wie Lsgg. eines starken Elektrolyten (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante  $C = 5.20$ ) und ent-

halten eine Säure der Zus.  $H_{2x}[(MoO_3)_4]_yO_x$  wahrscheinlich  $H_2Mo_8O_{25}$ . ROSENHEIM u. DAVIDSOHN.

Molekulare Leitfähigkeit ( $t = 25^\circ$ ):

v	16	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	95.8	129.5	147.5	155.6	160.6	163.6	169.0
100 k	0.401	0.406	0.281	0.160	0.087	0.046	0.026

(100 k = OSTWALD'sche Konstante für die Stärke der Säure.)

Swl. in W. und Säuren bei verschiedenen Temp. L. in Alkali und Alkalikarbonaten ohne Rückstand; diese Lsgg. hinterlassen beim Verdampfen gewöhnliche Molybdate. Die Lsg. in  $NH_3$  bleibt auf Zusatz einer ammoniakalischen Mg-Salz-Lsg. klar und gibt auch mit  $HNO_3$  erst nach sehr langer Zeit einen Nd. PARMENTIER. — Konz.  $HNO_3$  zersetzt unter Abscheidung von  $MoO_3$ . MILLINGK.

		Berechnet von PARMENTIER	MILLINGK (Mittel)	PARMENTIER	GRAHAM
$MoO_3$	80	80.04	79.91	80.05	79.93
$H_2O$	20	19.96		19.95	20.05
$MoO_3 \cdot 2H_2O$	100	100.00		100.00	99.98

c) *Kolloidale Molybdänsäure.* — Durch Eindunsten einer Lsg. von  $MoO_2 \cdot 2H_2O$  bei  $20^\circ$  oder besser durch Erwärmen einer Lsg. von  $Na_2MoO_4 + HCl$  auf  $45^\circ$ . ROSENHEIM u. DAVIDSOHN. Bei mehrstäufiger Dialyse einer HCl-sauren Lsg. des krist. Natriummolybdats bleibt eine stark saure gelbe Fl. von adstringierendem Geschmack, die beim Verdunsten ein l., an feuchter Luft zerfließliches Gummi hinterläßt, das in der Wärme erst bei Rotglut sein W. verliert. Liefert durch Digestion mit NaOH kristallisierbare Molybdate [der gewöhnlichen Säure?]. GRAHAM (*Compt. rend.* 59, 174; *J. B.* 1864, 179). Die so dargestellten Lsgg. enthalten wahrscheinlich keine kolloidale Säure, da sie mit Elektrolyten behandelt keine Fällung ergeben. ROSENHEIM u. DAVIDSOHN. — Das erhaltene Hydrosol ist ll.; aus den Lsgg. wird durch Elektrolyte die Molybdänsäure gefällt. ROSENHEIM u. DAVIDSOHN. — Hygroskopische Blättchen, die mehrere Wochen über  $H_2SO_4$  getrocknet, noch 6.99%  $H_2O$  enthielten. Scheinbar von nicht konstanter Zus., nähert sich in ihren Eigenschaften den mehr typischen Kolloiden, da sie ihr Wasser ganz allmählich verliert und mit dem Grad der Trockenheit ihre Löslichkeit ändert. Die getrocknete Säure löst sich nur schwierig in W.; aus der Gefrierpunktslage ihrer Lsgg. berechnet sich im Mittel als Mol.-Gew. 620, während  $(MoO_3)_4$  576 verlangt. Kolloidale Molybdänsäure ist sonach Tetramolybdänsäure (vgl. auch ULLIK, Darst. aus Tetramolybdat). SABANEJEFF (*J. Chem. Soc.* 58, 1215; *J. B.* 1890, 170; *J. russ. phys. Ges.* 21 I, 515; 22 I, 102; *C.-B.* 1891 I, 10; *J. B.* 1891, 122). — Gehört zur dritten Gruppe der Einteilung kolloidaler Lsgg.: kolloidale Lsgg., deren Partikeln zu klein sind, um auf einem der gewöhnlichen physikalischen Wege nachgewiesen werden zu können. PICTON u. LINDER (*Chem. Soc.* 61, 148; *J. B.* 1892, 219). — Über semikolloidale Lsgg. von Dextrin und Molybdänsäure s. BRUNI u. PAPPADÀ (*Atti dei Linc.* [5] 9 I, 354; *C.-B.* 1900 II, 236). — S. auch b, §).

d) *Verbindungen.* a) *Verbindungen mit Basen. Molybdate.* — Auch geschmolzenes  $MoO_3$  löst sich leicht in Alkalihydroxyden und -karbonaten. — Die Molybdate zeigen wie die Wolframate häufig eine sehr verwickelte Zusammensetzung. Gewöhnlichere Verhältnisse zwischen Sauerstoff der Base und der Säure sind 1:3, 1:7 (wofür möglicherweise wie bei Wolframsäure 1:7.2 = 5:36 zu setzen ist, S. M. JÖRGENSEN), 1:9 (*Trimolybdate*), 1:12 (*Tetramolybdate*) und 1:24 (*Oktomolybdate*); außerdem kommen vereinzelt andere Verhältnisse vor. — Die *Trimolybdate* bilden sich beim Kochen von 1 Mol. des Alkalikarbonats mit wenigstens 4 Mol. Molybdänsäure, Abfiltrieren der ungelösten Säure und freiwilligem Verdunsten des Filtrats, durch Zers.

des im Filtrat befindlichen Tetramolybdats. Auch bei Zusatz von nicht zu viel Säure zu einem gelösten molybdänsäureärmeren Salze fällt häufig ein Trimolybdat nieder. Die Salze dieser Reihe bilden aus feinen, in M. seiden-glänzenden Nadeln bestehende Warzen, oder sind, wo sie zugleich in einer anderen Modifikation auftreten, amorph gummiähnlich. Die kristallinen Salze lösen sich sehr schwer in k., ungemein leicht in h. W., die amorphen leicht schon in k. W. — Die *Tetramolybdate* scheiden sich aus denselben Lsgg. ab, die unter gewöhnlichen Umständen bei freiwilligem Verdunsten die Trimolybdate liefern, jedoch nur bei freiwilligem Verdunsten kleiner Tropfen der konz. Lsg. Die *normalen* Salze bilden amorphe spröde durchsichtige Massen, in k. und h. W. ll.; nur ein kristallisiertes Natriumsalz ist bekannt. Die *sauren* Tetramolybdate entstehen meist durch Zers. der vorhergehenden Reihen mittels stärkerer Säuren. Sie sind alle kristallisierbar, anscheinend sogar in ein und derselben monoklinen oder triklinen Form. Alle lösen sich leicht in W., manche schon in kaltem. ULLIK.

Die Molybdate sind meistens farblos. Sie schmecken, wenn sie in W. l., schwach metallisch. Sie sind feuerbeständig, wenn die Base nicht flüchtig ist. H. ROSE. Über Leitungsvermögen und Molekulargrößen von Molybdaten siehe WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, 529; *J. B.* **1887**, 314). Derselbe betont auch die Analogie zwischen den gleichartig zusammengesetzten Chromaten, Wolframaten und Molybdaten. Die beiden letzteren sind beständige, die Chromate dagegen unbeständige Salze. — Über Hydrolyse der Polymolybdate s. SAND (*Ber.* **39**, (1906) 2038). In den nicht zu verd. Lsgg. der Alkalimolybdate erzeugen HCl oder HNO<sub>3</sub> weiße käsige Ndd. (meistens von Alkalitrimolybdat, ULLIK), in überschüssiger Säure und selbst in viel W. löslich. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H. ROSE, Oxal-, Wein- oder Essigsäure bringen selbst in konz. Alkalimolybdaten keinen Nd. hervor. BERZELIUS. Molybdate geben in andauernd aber nur schwach entwickeltem H eine hellbraune Farbe mit einem Stich ins Rötliche und entfärben sich allmählich unter B. eines graubraunen Nd. REICHARD (*Chem. Ztg.* **27**, 1; *C.-B.* **1903** I, 362). — Wird eine angesäuerte Lsg. eines Molybdats mit N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O versetzt, so färbt sie sich blau. Daneben erscheint in alkal. Lsg. das braune flockige Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CURTIUS u. SCHRADER (*J. prakt. Chem.* **50**, 311; *J. B.* **1894**, 431). — Die mit stärkeren Säuren übersättigten Molybdate zeigen folgendes: Zn färbt durch Reduktion zuerst blau, dann grün, zuletzt schwarzbraun; so auch Sn. BERZELIUS. Im Zinkreduktor kann im allgemeinen Reduktion bis zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht erreicht werden. MILLER u. FRANK (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 919; *C.-B.* **1903** II, 1213). Cu färbt die durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sauer gemachte Lsg. eines Alkalimolybdats schön blau, auch bei längerem Stehen; konz. Lsgg. werden erst blau, dann grün, schließlich braun; durch HCl sauer gemachte Lsgg. werden mit Cu braun, zuweilen erst nach einiger Zeit. H. ROSE. Saure Lsg. von FeSO<sub>4</sub> färbt dauernd blau, HIRZEL (*Z. Pharm.* **1853**, 26), im Überschuß färbt sie die Lsg. braun und scheidet auch einen braunen Nd. ab. SO<sub>2</sub> färbt besonders beim Erhitzen schön dunkel blaugrün oder bei konz. Lsgg. blau; die Lsg. entfärbt sich und trübt sich nicht beim Übersättigen mit KOH oder NH<sub>3</sub>, auch nicht beim Erhitzen. — H<sub>2</sub>S, im Überschuß, fällt braunes Molybdänsulfid; die überstehende Fl. ist grün. Sehr verd. Lsgg. werden durch H<sub>2</sub>S nur grün gefärbt; beim Stehen oder Erhitzen scheidet sich ein Teil des Mo als Molybdänsulfid ab, jedoch fällt erst wiederholtes Erwärmen und neuer H<sub>2</sub>S-Zusatz Mo völlig in dieser Form. Sehr wenig H<sub>2</sub>S-Wasser färbt eine saure Molybdänsäurelösung blau. BUCHOLZ. BERZELIUS. H. ROSE. — Die Lsg. des Ammoniummolybdats in HCl oder besser HNO<sub>3</sub> färbt sich

bei Zusatz von auch nur sehr wenig  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gelb und setzt, besonders beim Erwärmen, einen gelben Nd. von Ammoniumphosphormolybdat ab. Die über dem Nd. stehende Fl. erscheint bei Abwesenheit anderer färbender Substanzen farblos. Der Nd. bleibt aus, wenn im Verhältnis zu  $\text{MoO}_3$  zu viel  $\text{P}_2\text{O}_5$  zugegen ist, auch Ggw. größerer Mengen  $\text{HCl}$ , Ggw. von Weinsäure und anderen organischer Substanzen verhindern seine Entstehung. In einer salpetersauren Lsg., welche Molybdänsäure und daneben  $\text{H}_3\text{PO}_4$  enthält, sowie in der nach SONNENSCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 302) bereiteten Lsg. der Phosphormolybdänsäure erzeugt die kleinste Menge Ammoniumsalz denselben Nd. Arsensäure färbt die k. Lsg. gelb und erzeugt erst beim Erwärmen oder Kochen einen gelben Nd., ohne daß die überstehende Fl. sich entfärbt. (*Fresenius' qualit. Anal.* 13. Aufl., Braunschweig **1869**, 216.)  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  erzeugt in sauren Molybdänsäure-Lsgg. einen dicken rotbraunen Nd. Vgl. unten. — Die Molybdate bilden beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sogleich oder nach dem Erkalten eine blaue Masse. SMITHSON. Nach Gmelin gibt nur Ammoniummolybdat, nicht Kaliummolybdat, nach Schönn (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 379) geben sowohl das  $\text{NH}_4$ - wie das Na-, Pb- und Ba-Salz diese Rk., nach Maschke (*das.* **12**, 383) erhält man dieselbe am besten durch Anhauchen der erkalteten Masse. Die farblose Lsg. der Molybdänsäure oder eines Molybdats in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bei Zusatz sehr wenig organischer Substanz, wie A., Zucker, Essigsäure, Weinsäure schön blau, beim Verdünnen mit viel W. verschwindet die Farbe. H. Rose (*Traité chim. analyt.*, Paris 1859, **1**, 348). Die Lsg. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird im Sonnenlicht grünlichblau ohne Gasentwicklung, im Dunkeln wieder farblos. Phipson (*Compt. rend.* **57**, 601; *J. B.* **1863**, 101). —  $\text{KSCN}$  färbt eine Lsg. in  $\text{HCl}$  nur gelb. Bei Zusatz von wenig  $\text{Zn}$ , etwas konz. Lsg. von  $\text{KSCN}$ , schließlich von  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird auch die sehr verd. (1:300000) Molybdänsäure-Lsg. vorübergehend karminrot. Durch Schütteln mit Ae. wird die rote Verb. der wss. Lsg. entzogen. Braun (*Z. anal. Chem.* **2**, 36; *J. B.* **1863**, 679). — Die sehr verd. schwach salpetersaure Molybdänsäure-Lsg. gibt mit Kaliumxanthogenat einen hellgelben bis fleischfarbenen Nd., der bald, besonders beim Schütteln, prächtig violett wird; bei sehr starker Verdünnung (1:500000) zeigt sich nur vorübergehend Rosafärbung. Siewert (*Z. ges. Naturw.* **23**, 5; *J. B.* **1864**, 707). — Molybdänsäure-Lsgg. werden durch saures  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelb. Werther (*J. prakt. Chem.* **83**, 195). Heftiges Schütteln entfärbt zuweilen bei überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Gasentwicklung. Vorsichtig zugesetztes  $\text{SnCl}_2$  oder Zinkstaub entfärbt. Schönn (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 42, 330).

Die Verbb. der Molybdänsäure mit den fixen Alkalien hinterlassen, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geglüht, (N- und H-haltiges, Uhrlaub)  $\text{MoO}_3$  und durch W. ausziehbares Chlorid. Berzelius. Wss. Lsgg. der Alkalimolybdate zeigen nach H. Rose folgendes:  $\text{BaCl}_2$  erzeugt auch in sehr verd. Lsgg. einen weißen, in  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  l. Nd.  $\text{MgSO}_4$  liefert erst nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  weiße, in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  l. Fällung.  $\text{AgNO}_3$  fällt weiß. Der Nd. löst sich leicht in  $\text{HNO}_3$  und in  $\text{NH}_3$ .  $\text{HgNO}_3$  erzeugt gelblichen, in  $\text{HNO}_3$  ll., mit  $\text{NH}_3$  sich schwärzenden Nd.  $\text{HgCl}_2$  fällt erst nach längerer Zeit weiß.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  erzeugt einen starken weißen Nd., l. in  $\text{HNO}_3$ , unl. in  $\text{NH}_3$ .  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  fällt nicht, erst bei Zusatz von  $\text{HCl}$  entsteht ein dicker rotbrauner, durch  $\text{NH}_3$  zu einer hellen Fl. l. Niederschlag. H. Rose. Auch Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_3$  färben rötlichbraun, größere Mengen dieser Säuren trüben dunkelbraun, Borsäure und  $\text{As}_2\text{O}_3$  bewirken keine Färbung. Hüber (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 242). Die normalen Molybdate werden durch  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  nicht verändert, die Lsgg. der Trimolybdate färben sich hellrot, die der Tetramolybdate dunkelrot, die der Oktomolybdate werden rotbraun gefällt. Ullik.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  verändert die Lsgg. der Alkalimolybdate nicht; auch nach Zusatz

von HCl entsteht erst nach längerer Zeit eine hellrotbraune Fällung, l. in NH<sub>3</sub>. Galläpfeltinktur färbt tief blutrot ohne Nd., nach Zusatz von HCl entsteht in nicht zu verd. Lsgg. ein dicker blutroter Nd. SnCl<sub>2</sub> erzeugt grünblaue Fällung, in HCl mit grüner, bei sehr wenig SnCl<sub>2</sub> mit blauer Farbe löslich. H. ROSE. Stark HCl-saure Lsg. von SnCl<sub>2</sub> färbt wss. Lsg. von Ammoniummolybdat braun. Nach Zusatz von KSCN und Ae. nimmt letzterer beim Schütteln Molybdänrhodanid mit orangeroter, an der Luft karminrot werdender Farbe auf. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **6**, 86; *J. B.* **1867**, 852). — H<sub>2</sub>S färbt die Lsgg. der Alkalimolybdate goldgelb, fällt aber erst nach Zusatz von Säure. S. oben. Ammoniumsulfid färbt nach einiger Zeit je nach der Konz. gold- bis braungelb. Verd. Säuren fällen hierauf braunes Molybdänsulfid, jedoch ist die Fällung schwierig vollständig. H. ROSE. Trägt man in die Ammoniumsulfid-Lsg. Zn ein und setzt dann HCl bis zur Entw. von H hinzu, so wird Mo völlig gefällt. TUTTLE (*Miscell. chem. researches, Göttingen* **1857**, 20; *J. B.* **1857**, 588). H. ROSE. Bei kurzem Kochen mit nicht viel überschüssigem gelben Ammoniumsulfid wird eine ammoniakalische Molybdänsäure-Lsg. dunkelrot, bei 0.8 mg MoO<sub>3</sub> im l Lsg. noch rotgelb. Über die Lichtabsorption solcher, jedoch konz. Lsgg. s. das Original. BRAUN. — Über Flammenreaktionen der Molybdänverbindungen s. BUNSEN (*Ann.* **138**, 257; *J. B.* **1866**, 781).

β) *Verbindungen mit Säuren.* — S. bei Wolfram, S. 735 unter β). — Geschmolzenes MoO<sub>3</sub> löst sich kaum in Säuren, außer in siedender Weinsteinlösung, nicht geschmolzene löst sich leicht in Säuren. Beim Schmelzen mit KHSO<sub>4</sub> bildet MoO<sub>3</sub> eine in W. leicht und vollständig l. Masse. (*litere Angabe*.)

Die Molybdänsäure hat die Neigung, mit anderen anorganischen wie organischen Säuren zu Molekularkomplexen zusammenzutreten. Teils sind diese Komplexe als wohl definierte kristallisierbare Verbb. isolierbar, so Phosphormolybdänsäure, Arsenmolybdänsäure, teils läßt sich ihr Vorhandensein in der Lsg. aus der Änderung gewisser Eigenschaften derselben erschließen. Hierhin gehören die großen Drehungssteigerungen optisch-aktiver Oxyssäuren durch Molybdänsäureverbindungen, die zuerst von GERNEZ an Weinsäure und Apfelsäure studiert und später von anderen auch bei weiteren Oxyssäuren aufgefunden wurden. Lediglich Oxyssäuren besitzen die Fähigkeit, mit Molybdänsäure in verdünnteren Lsgg. in komplexe Verbindung einzutreten, als Grund für das Entstehen von Molekularkomplexen ist also das Vorhandensein der alkoh. Hydroxylgruppe in den betreffenden organischen Säuren anzusehen, durch die in irgendeiner Weise der Molybdänsäurerest mit dem Rest der Oxyssäuren verkettet wird. Hingegen bildet z. B. Oxalsäure mit Molybdänsäure in verd. Lsg. keine Komplexe, und die von PÉCHARD (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1052) und von ROSENHEIM u. BERTHEIM (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 436) beschriebenen Oxalomolybdänsäuren sind Prodd. des Kristallisationsprozesses oder bestehen allentfalls nur in konzentrierterer Lsg. RIMBACH u. NEIZERT (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 397). — Essigsäure und Borsäure sind fast ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit von Molybdänsäure-Lsgg., Weinsäure und Apfelsäure vermehren sie in konz. Lsg., bei größerer Verdünnung geringere Wrkg., ähnlich verhält sich Mannit. Oxalsäure und Jodsäure, die isolierbare komplexe Säuren bilden, vermindern die Leitfähigkeit. Für H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> scheint das Maximum der Leitfähigkeit mit der Phosphordekamolybdänsäure erreicht zu sein. ROSENHEIM u. BERTHEIM (*Z. anorg. Chem.* **34**, 427; *C.-B.* **1903** I, 952). — Über Komplexbildung in Molybdänsäure-Lsgg. s. GROSSEMANN (*Z. anorg. Chem.* **54**, 40; *C.-B.* **1907** II, 675).

**F. Permolybdänsäuren.** — MoO<sub>3</sub> kann durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in höheres Oxyd übergeführt werden, das mit Alkaliperoxyden kristallisierbare Verbb. gibt. FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* **1**, 427; *J. B.* **1877**, 298).

a)  $\text{HMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Baryumpermolybdat wird mit der äquivalenten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Die Lsg. der Säure wird in trockner Luftleere verdampft. — 2. Molybdäntrioxydhydrat oder ein niederes Molybdänoxyd oder Mo wird in  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. Eindampfen wie bei (1). — 3. Durch Versetzen einer wss. Lsg. von hydratischem  $\text{MoO}_2$  oder einer wss. Lsg. von  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  (s. S. 892 und S. 894). — Kleine gelbe Kristalle. Verliert bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Sll. in W. Die Lsg. kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden; starke Säuren sind ohne Einw., nur  $\text{HCl}$  zerstört unter Entw. von Chlor und B. von Molybdänsäure.  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{SnCl}_2$  verwandeln in blaues Molybdänoxyd. Verbindet sich mit Basen zu einer Reihe von einbasischen Salzen. PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537). — S. jedoch MUTHMANN u. NAGEL (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 73; *Ber.* **31**, (1898) 1836).

	PÉCHARD				
$\text{Mo}_2\text{O}_6$	288	73.09	73	72.98	73.2
O	16	4.07	4.11	4.09	4
$5\text{H}_2\text{O}$	90	22.84	22.88	23.01	
$\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	394	100.00	99.99	100.08	

Über  $\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  s. BRUHAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, (1905) 506).

b)  $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Ozomolybdänsäure*. —  $25\frac{0}{10}\text{ig.}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  wird 12 Stunden unter öfterem Schütteln mit  $\text{MoO}_3$  in Berührung gelassen, zuletzt wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die tief gelbrot gefärbte Fl. wird von dem ebenfalls gelb erscheinenden Rückstand abfiltriert und in der Luftleere eingedunstet. Nach dreitägigem Stehen wird das Prod. mit in Eis gekühltem A. und Ae. gewaschen und auf Thon getrocknet. — Orangerot, amorph. Bei gewöhnlicher Temp. (auch in Luft, die mit Wasserdampf gesättigt ist) vollkommen beständig, verliert keinen O. Löst sich, einmal lufttrocken geworden, in W. nur sehr schwer. Wirkt auf  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  oxydierend unter Halogenabscheidung: bei gewöhnlicher Temp. langsam, schnell beim Erwärmen; die Erscheinung ist genau dieselbe wie bei Perschwefelsäure. Hypochlorite und  $\text{Ag}_2\text{O}$  werden unter Aufbrausen sofort reduziert; im letzteren Fall ist O etwas Ozon beigemischt. MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 1836).

	MUTHMANN u. NAGEL	
$\text{MoO}_3$	70.24	69.37
O	7.81	7.99
$\text{H}_2\text{O}$	21.95	
$\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100.00	

c)  $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . — Erhitzt man Molybdänsäure mit etwa  $2\frac{0}{10}\text{ig.}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zum Kochen, so erhält man unter lebhafter Entw. von O eine hellgelbe Lsg., die beim Einengen auf dem Wasserbad und freiwilligem Verdunstenlassen zähdickflüssig und orangerot wird und schließlich zu einer ebenso gefärbten amorphen M. eintrocknet, die beim Zerkleinern im Mörser ein gelbes Pulver liefert. — Verwittert an der Luft; in geschlossenen Gefäßen gut aufbewahrbar. Zerfällt, gröblich zerkleinert und mit k. W. angefeuchtet, langsam unter knisterndem Geräusch. Wl. in k. W., leichter und vollständig l. in sd. W.; scheidet sich beim Erkalten, selbst in sehr konz. Zustand, nicht wieder aus. Die wss. Lsg. zeigt starksaure Rk., geht mit Säuren Verbb. ein, indem sie sich beinahe entfärbt, und entwickelt mit Alkalikarbonaten  $\text{CO}_2$ , indem sich farblose Salze bilden. L. in verd. Säuren, auch in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . (Gef. im Mittel  $81.28\%$   $\text{MoO}_3$ ,  $5.94\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ,  $12.77\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$ .) CAMMERER (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 957).

Über das elektrolytische Potential der Permolybdänsäure s. MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 109; *C.-B.* **1906** II, 1101).

## Molybdän und Stickstoff.

**A. Molybdänitride.** a) Von unbestimmter Zusammensetzung. — Nach WÖHLER (*Ann.* 108, 258; *J. B.* 1858, 158) entsteht bei Einw. einer Chlorverbindung des Mo auf  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei Glühhitze schwarzes halbmattglänzendes A) oder B), das mit KOH geschmolzen, viel  $\text{NH}_3$  bildet, an der Luft zu  $\text{MoO}_3$  verbrennt.

b)  $\text{Mo}_5\text{N}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{N}_4$ . — Man erhitzt  $\text{MoCl}_5$  in trockenem  $\text{NH}_3$  bei einer allmählich zum Glühen steigenden Temp. So entsteht hauptsächlich  $\text{Mo}_5\text{N}_3$ , bei wahrscheinlich etwas höherer Temp. erhält man  $\text{Mo}_5\text{N}_4$ , bei Weißglut Mo. — Das Molybdänitrid ist grauschwarz, verhält sich sonst wie Verb. B). UHRLAUB (*Verbb. einiger Metalle mit Stickstoff*, Göttingen 1859, 10).

		UHRLAUB (Mittel)				UHRLAUB (Mittel)	
5Mo	480	91.95	92.03	5Mo	480	89.55	90.39
3N	42	8.05		4N	56	10.45	
$\text{Mo}_5\text{N}_3$	522	100.00		$\text{Mo}_5\text{N}_4$	536	100.00	

UHRLAUB gibt statt  $\text{Mo}_5\text{N}_3$  die Formel  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  (ber. 91.14% Mo).

c)  $\text{Mo}_3\text{N}_2$ . — Durch Erhitzen von  $\text{MoCl}_3$  im  $\text{NH}_3$ -Strom auf  $760^\circ$ . — Metallglänzendes Pulver. ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 311).

		ROSENHEIM u. BRAUN			
Mo	91.1	90.6	90.5	91.2	
N	8.9	8.9	9.2		
$\text{Mo}_3\text{N}_2$	100.0	99.5	99.7		

**B. Molybdänitridamide.** *Stickstoffwasserstoffmolybdän.* — Vgl. a. D, a). — a)  $\text{Mo}_9\text{N}_{10}\text{H}_4$ . — Wie b), nur steigert man zuletzt die Hitze zum Glühen des Rohrs. UHRLAUB. [Die Darst. scheint daher nicht von der von A) verschieden. S. M. JÖRGENSEN.]

b)  $\text{Mo}_9\text{N}_{10}\text{H}_4$ . — Man leitet trocknes  $\text{NH}_3$  in der Kälte über Molybdänchlorid, das durch Erhitzen von Mo in trockenem und luftfreiem Cl dargestellt ist. Dabei findet so starke Wärmenentwicklung statt, daß die M. stellenweise schmilzt und das sich bildende  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sich zu verflüchtigen anfängt. Nach Beendigung der ersten Einw. wird schwach erwärmt, wobei die M. dickflüssig wird und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dampf entweicht. Bald erstarrt alles zu schwarzer blasiger Schlacke, stellenweise metallisch spiegelnd. An den kälteren Stellen des Rohrs setzen sich bräunliche Kristallsterne ab, die sich beim Erwärmen in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und jenen schwarzen Körper zerlegen. Nach dem Zerreiben wird die M. mit W. schnell ausgewaschen und neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Luftleere getrocknet. Bei acht Darst. gelang es nur viermal, Prodd. zu erhalten, die an W. nur  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgaben, die übrigen enthielten noch unzersetztes Molybdänchlorid. — Das schwarze Prod. entwickelt, bei Luftzutritt schwach erhitzt,  $\text{NH}_3$ , bei stärkerer Hitze gerät es plötzlich auf kurze Zeit unter knisterndem Geräusche ins Glühen und erfordert dann zur weiteren Oxydation größere Hitze. NaCl entwickelt N, beim Schmelzen viel  $\text{NH}_3$ . Verbrennt lebhaft in O unter B. von W. Glühen in H liefert  $\text{NH}_3$ . UHRLAUB.

		UHRLAUB (Mittel)				UHRLAUB (Mittel)	
a)				b)			
9Mo	864	85.71	86.40	5Mo	480	76.92	77.57
10N	140	13.89	14.25	10N	140	22.44	23.13
4H	4	0.40	0.35	4H	4	0.64	0.68
$\text{Mo}_9\text{N}_{10}\text{H}_4$	1008	100.00	101.00	$\text{Mo}_5\text{N}_{10}\text{H}_4$	624	100.00	101.38

Es ist fraglich, ob hier Verb. oder Gemenge vorliegen. Den gefundenen Werten für b) entspricht fast ebensogut die einfache Formel  $\text{Mo}_5\text{N}_4\text{H}$ . S. M. JÖRGENSEN.

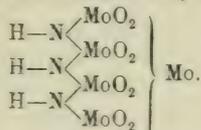
Leitet man über sublimiertes  $\text{MoO}_3$  bei schwachem Erwärmen trocknes  $\text{NH}_3$ , so entstehen unter B. von  $\text{H}_2\text{O}$  blauschwarze Pseudomorphosen, die, nachdem sie neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Luftleere getrocknet sind, mit schmelzendem KOH oder bei schwachem Erhitzen an der Luft  $\text{NH}_3$ , mit NaCl N entwickeln, in O lebhaft zu  $\text{MoO}_3$  und etwas W. verbrennen, in H erhitzt reichlich W. liefern. Kalte  $\text{HNO}_3$  wirkt nicht ein, beim Erwärmen oxydiert sie lebhaft. Wss.  $\text{NH}_3$  zieht etwas Molybdänsäure aus. Sie enthalten 69.16% Mo, 27.67 O, 3.42 N, 0.53 H. Bei einer Hitze, bei der die Glasröhre sich schwach zu röten beginnt, erhält man ähnliche, nur etwas dunklere Pseudomorphosen mit 73.25% Mo, 22.70 O, 4.39 N, 0.56 H. Bei etwas höherer Temp. gebildet enthalten sie 74.64% Mo, 20.30 O, 5.58 N, 0.54 H, bei noch höherer 79.60% Mo, 15.30 O, 6.38 N, 0.19 H, bei schwachem Glühen sind sie grau und enthalten 86.46% Mo, 6.40 O, 8.87 N, aber keinen H, bei Rotglut ent-

halten sie 88.69% Mo, 4.41 O, 8.17 N, bei Weißglut entsteht Metall. UHRLAUB. Für diese offenkundigen Gemenge Formeln zu berechnen, erscheint unnütz. S. M. JÖRGENSEN.

**C. Molybdän, Stickstoff und Sauerstoff.** a) *Molybdäninitrat.* —  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  bildet mit verd.  $\text{HNO}_3$  eine dunkle Lsg., die bald purpurfarbig wird. — Bei Überschuß des Hydrats entsteht ein *basisches Salz*. In beiden Verbb. verwandelt sich  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  bald in  $\text{MoO}_3$ , womit Entfärbung verknüpft ist. BERZELIUS.

b) *Molybdändioxydnitrat.* — Man digeriert verd.  $\text{HNO}_3$  mit dem Dioxydhydrat oder mit überschüssigem Mo. Die rotbraune Auflösung läßt sich nur bis zu einem gewissen Punkt abdampfen: bei weiterer Konz. bläut sie sich und hinterläßt dann unter Entfärbung und Entw. von NO Molybdänsäure. BERZELIUS.

**D. Molybdän, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff.** a) *Verbindungen mit 1, 2 und 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 At. N.*  $\alpha)$   $\text{Mo}_5\text{O}_8\text{N}_3\text{H}_3$ . — Man setzt kristallinisches Molybdänylchlorid (dargestellt durch Einw. von trockenem Cl auf  $\text{MoO}_2$  bei sehr gelinder Wärme) einem Strom von gut getrocknetem  $\text{NH}_3$  aus, treibt später durch Steigerung der Temp. etwa festgehaltenes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus, läßt schließlich im  $\text{NH}_3$  erkalten und befreit über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von etwa absorbiertem Gas. — Im allgemeinen von metallischem Aussehen und schwarzer Farbe. Luftbeständig. Beim Erwärmen in O langsam oxydiert. Beim Erhitzen in N wird  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben, die Verb. nimmt eine rötliche Farbe an. HCl greift nicht an,  $\text{HNO}_3$ , D. 1.42, verbrennt energisch. Verd. Alkalien greifen nur sehr langsam an, beim Schmelzen mit KOH wird  $\text{NH}_3$  abgegeben. Beim Eintragen in wss.  $\text{AgNO}_3$  bedeckt sich die Verb. allmählich mit Kristallen von Ag (eine Eigentümlichkeit des metallischen Mo, s. die Strukturformel!). Konstitution:



— Gef. im Mittel 73.60% Mo, 6.00 N, 0.43 H. SMITH u. LENHER (Z. anorg. Chem. 4, (1893) 374).

$\beta)$   $\text{Mo}_7\text{O}_{14}\text{N}_5\text{H}_{10}$ . — Man erhitzt Molybdänylchlorid allmählich in einer Atmosphäre von  $\text{NH}_3$ , bis das böhmische Glasrohr hellrot wird und setzt die Einw. des Gases eine Stunde lang fort. — Amorphe metallische schwarze M. Verd. Alkalien wirken nicht, schm. KOH macht  $\text{NH}_3$  frei. Kalte  $\text{HNO}_3$  verwandelt unter Funkensprühen in Molybdänsäure. Fällt Ag aus einer Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ . S. bei  $\alpha$ . — Gef. 67.87% Mo, 7.00 N, 1.19 H. SMITH u. LENHER.

$\gamma)$   $\text{MoO}_4\text{NH}_4$ . — Man läßt 25%iges wss.  $\text{NH}_3$  auf unl.  $\text{MoCl}_3$  einwirken (bedeutende Rk.-Wärme) und filtriert die tief schwarz gewordene M. Wird olivengrün und dann braun. ROSENHEIM u. BRAUN (Z. anorg. Chem. 46, (1905) 311).

	Berechnet	ROSENHEIM u. BRAUN Gefunden		
Mo	53.9	53.5	52.3	53.6
N	7.9	7.4	7.5	7.8
H	2.2	2.3	2.5	

b) *Molybdänditrioxyd-Ammoniak.*  $\text{MoO}_2, 4\text{MoO}_3, 2\text{NH}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . *Molybdäniammoniummolybdät.* —  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird mit der halben Menge  $\text{NH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$  in wss. Lsg. (auf 1 T. Ammoniummolybdät 14 T. W.) auf dem Wasserbad erhitzt. Wenn die Fl. grünbraun geworden ist (Einzelheiten s. Original), wird rasch abfiltriert und unter Luftabschluß langsam erkalten gelassen. Nach einigen Stunden scheiden sich Kristalle ab, die auf Thon getrocknet werden. — Dunkelrote, 3 bis 4 mm große, nach dem Äußern und dem optischen Verhalten

trigonale Kristalle. In W. langsam l. mit rotgelber Farbe. Die Lsg. ist auch in der Wärme ziemlich beständig. FEHLING'sche Lsg. wird, langsam in der Kälte, rascher in der Hitze reduziert.  $\text{CuSO}_4$  färbt schön blaugrün. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{NH}_3$  wird zu Metall reduziert. Mercurio- und Mercurisalze liefern fleischfarbene Ndd.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  fällt gelblich-weiß. Ferrosalz färbt dunkel, Ferrisalz verändert nicht. Mit  $\text{KSCN}$  tritt in saurer Lsg. sofort intensive Rotfärbung ein. Verd. Säuren zers. langsam, Essigsäure nicht. VON DER HEIDE u. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277).

	VON DER HEIDE U. HOFMANN		
	Berechnet	Gefunden	
Mo	55.5	55.7	55.1
N	3.2	2.9	2.7
$\text{NH}_3$	3.9	3.9	
H	2.3	2.4	2.5

c) *Molybdäntrioxyd-Ammoniak*.  $\alpha$ )  $15\text{MoO}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. s. bei  $\beta$ ). — Gänzlich unl. Gef. 92.66%  $\text{MoO}_3$ , 2.08  $\text{NH}_3$  (ber. 93.14, 2.19). KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 153).

$\beta$ )  $12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Triammoniumpentdekamolybdat*. — Lsgg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats werden mit etwas mehr als der ber. Menge oder mit doppelt soviel n-HCl versetzt. — Kleine mkr. sechseckige Prismen; zll. in sd. W. (Zusatz des Salzes zum h. W.). Wird das W. allmählich mit dem Salz erwärmt oder das Salz über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, so geht es in das gänzlich unl. Anhydrid  $\alpha$ ) über. — Gef. 83.61%  $\text{MoO}_3$ , 2.03  $\text{NH}_3$  (ber. 84.01, 1.98). KLASON.

$\gamma$ )  $12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . *Triammoniumdodekamolybdat*. — Eine h. Lsg. von  $\beta$ ) wird mit etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. versetzt und abgekühlt. — Glänzende besenförmig angeordnete Prismen. — Gef. 86.22%  $\text{MoO}_3$ , 2.63  $\text{NH}_3$  (ber. 86.61, 2.56). KLASON.

$\delta$ )  $4\text{MoO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Zusatz bestimmter Mengen  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer Lsg. von käuflichem Ammoniummolybdat. — Farblose kleine Nadeln. Gibt beim Erwärmen für sich 1.2%  $\text{NH}_3$  mit dem  $\text{H}_2\text{O}$  ab, der Rest  $\text{NH}_3$  wird unter Reduktion und Grünfärbung der Molybdänsäure zerstört. Wl. in k., sl. in h. W.; aus der Lsg. scheidet sich gegen 60° langsam eine unl. wasserärmere Modifikation ab. Reagiert stark sauer und macht aus Karbonaten  $\text{CO}_2$  frei. Die Lsg. fällt Eiweiß; sie wird nicht getrübt durch  $\text{HNO}_3$  (im Gegensatz zu den normalen Molybdats); allmählich entstehen Salze von geringerem Ammoniakgehalt, oder das gelbe  $(\text{H}_4\text{MoO}_5)_x$  scheidet sich ab. MYLIUS (*Ber.* **36**, (1903) 638). S. auch ROSENHEIM (*Ber.* **36**, (1903) 752) sowie dessen Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , S. 914.

$\epsilon$ )  $3\text{MoO}_3 \cdot \text{NH}_3$ .  $\epsilon^1$ ) *Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Monammoniumanhydrotrimolybdat*. — Wahrscheinlich durch Übersättigung von Ammoniummolybdat mit  $\text{HNO}_3$ , Abdampfen zur Trockne und Auslaugen. — Ist die käufliche Molybdänsäure (s. S. 898). KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 153).

	MYLIUS		KLASON		
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	
$\text{MoO}_3$	82.17	81.7	$\epsilon^1$ ) $\text{MoO}_3$	94.30	94.10
$\text{NH}_3$	2.42	2.4	$\text{NH}_3$	3.70	3.58
$\text{H}_2\text{O}$	15.41	15.9	$\text{H}_2\text{O}$	1.96	2.33
$4\text{MoO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.0			

$\epsilon^2$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$ . Monammoniumtrimolybdat*. — Eine verd. und durch Eis abgekühlte Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats wird unter starkem Umrühren mit der ber. Menge von n-HCl in dünnem

Strahl versetzt. — Magma feiner Nadeln. Verliert bei gewöhnlicher Temp. über  $P_2O_5$  1 Mol.  $H_2O$ , danach langsam den größten Teil eines zweiten Mol. Swl. in k. W., wird von h. W. leicht aufgenommen, dabei aber teilweise zersetzt. — Gef. 85.76%  $MoO_3$ , 2.92  $NH_3$  (ber. 85.88, 3.38). KLASON.

ζ)  $6MoO_3, 3NH_3, 5H_2O$ . *Doppelsatz von Mono- und Di-Ammoniumtrimolybdat*. — Durch Mischung von Lsgg. gleicher Mol. Di- und Mono-Ammoniumtrimolybdat. — Wohlausgebildete mehrflächige wasserklare Kristalle. Verliert über  $P_2O_5$  bei gewöhnlicher Temp. fast 2 Mol.  $H_2O$ . Wl. in k. W., leichter l. in w. W., jedoch unter teilweiser Zers. — Gef. 86.48%  $MoO_3$ , 4.98  $NH_3$  (ber. 85.91, 5.07). KLASON.

η)  $3MoO_3, 2NH_3, 4H_2O$ . *Bzw.  $(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}, H_2O$ . Diammoniumtrimolybdat*. — Die eiskalte Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats wird mit der genau ber. Menge von n-HCl versetzt und 24 Std. stehen gelassen. Es geht die ganze Menge Molybdänsäure in das Salz über. — Größtenteils körnige Kristallkrusten. Verliert über  $P_2O_5$  bei gewöhnlicher Temp. schnell 1 Mol., danach langsam etwa  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Wl. in k., ll. in h. W., kristallisiert aber nur langsam und auch dann sehr unrein wieder aus. — Gef. 82.01%  $MoO_3$ , 6.10  $NH_3$  (ber. 80.30, 6.32). KLASON.

θ)  $18MoO_3, 14NH_3, 3H_2O_2, 18H_2O$ . — Man fügt käufliches Ammoniummolybdat in überschüssiges käufliches  $H_2O_2$  ein, läßt die gelbe Lsg. freiwillig verdunsten und kristallisiert dreimal aus W. um. — Prächtige citronengelbe, an der Luft äußerst beständige monokline Prismen. a : b : c = 1.4727 : 1 : 1.0268;  $\beta = 105^\circ 28'$ . Prismen nach der c-Achse von m{110}, n{120}, a{100} mit q{011}, d{101}, r{101}. (110) : (100) =  $54^\circ 50'$ ; (011) : (011) =  $89^\circ 24'$ ; (011) : (110) =  $62^\circ 14'$ ; (011) : (110) =  $46^\circ 27\frac{1}{2}'$ ; (120) : (120) =  $37^\circ 30'$ ; (011) : (120) =  $43^\circ 9'$ ; (101) : (100) =  $45^\circ 0'$ ; (101) : (100) =  $65^\circ 55'$ ; (101) : (110) =  $65^\circ 54\frac{1}{2}'$ ; (101) : (110) =  $76^\circ 18\frac{1}{2}'$ ; (101) : (011) =  $56^\circ 46'$ . Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 605). Stark lichtbrechend. Volungewicht 2.975. D.<sup>17.4</sup> der gesättigten Lsg. 1.486. Durch Zusatz von Säuren wird die Lsg. dunkler gelb gefärbt. Durch  $NH_3$ , KOH, NaOH tritt augenblicklich eine Entfärbung ein. Durch Zusatz von Zn zur stark sauren Lsg. wird diese dunkler, schließlich grün.  $K_4Fe(CN)_6$  und KSCN verhalten sich ebenso wie zu den gewöhnlichen Molybdaten.  $Pb(NO_3)_2$  erzeugt einen weißen Nd., l. in  $HNO_3$ , unl. in  $NH_3$ , das jedoch dunkler färbt.  $AgNO_3$ ,  $HgNO_3$ ,  $BaCl_2$  fallen weiß,  $FeSO_4$  gelblich. Schmilzt man mit wenigstens der doppelten Menge  $MoO_3$  im geschlossenen Tiegel und laugt die geschmolzene M. mit  $NH_3$  aus, so erhält man  $Mo_3O_8$  als blauviolett kristallinisches Pulver (s. S. 895). BAERWALD (*Dissert., Berlin 1885; Ber.* 17, 1206; *J. B.* 1884, 413). — MUTHMANN u. NAGEL (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 73) erklären die Analyse BAERWALDS für falsch.

ι)  $3MoO_3, 3NH_3, 7H_2O$ . *Bzw.  $(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12}, 4H_2O$ . Triammoniumtrimolybdat*. — Ist das von RAMMELSBURG (*Pogg.* 127, (1866) 298) dargestellte und auch kristallographisch beschriebene Salz  $3(NH_4)_2O, 7MoO_3, 12H_2O$  (s. S. 916). KLASON.

θ)	BAERWALD		Ber. von KLASON für			RAMMELSBURG Gefunden
	Berechnet	Gefunden	$3(NH_4)_2O, 7MoO_3,$	$(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12},$		
$MoO_3$	79.59	79.44	12H <sub>2</sub> O	4H <sub>2</sub> O		
$NH_3$	7.31	7.33	$MoO_3$	70.93	71.28	
$H_2O_2$	3.12	3.13	$NH_3$	8.37	8.01	

κ)  $MoO_3, 3NH_3$ . — 1. Aus reinstem  $MoO_3$  unter fl.  $NH_3$  im Einschlußrohr. — 2. Bei der Behandlung von  $MoO_2Cl_2$  mit fl.  $NH_3$  und Auswaschen mit  $NH_3$ .

Schneeweiße kompakte Substanz, gibt an der Luft  $NH_3$  ab, in W. unter starker Entw. von  $NH_3$  sl. Die Formel führt zur Annahme

eines Ammoniumimidomolybdats,  $\text{NH} = \text{MoO}(\text{ONH}_4)_2$ . ROSENHEIM u. JACOBSON (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 303); s. a. JACOBSON (*Dissert., Berlin 1906*) und BRAUN (*Dissert., Berlin 1904*).

	ROSENHEIM u. JACOBSON		
$\text{MoO}_3$	73.85	73.93	73.94
$\text{NH}_3$	26.15	26.14	25.93
$\text{MoO}_3, 3\text{NH}_3$	100.00	100.07	99.87

d) *Ammoniummolybdate*. [Es geht aus der Literatur nicht immer klar hervor, welches der nachfolgenden Salze unter „Ammoniummolybdat“ schlechtweg gemeint ist. Viele der Angaben ohne nähere Bezeichnung wurden unter „normales Salz“ gebracht, KIESER.] — Darst. von Ammoniummolybdat siehe bei C) auf S. 877 und 878, ferner bei  $\text{MoO}_3$ ; s. a. KUPFFERSCHLÄGER (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 172; *J. B.* **1884**, 1551).

α)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MoO}_2, 4\text{MoO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ . — Bei langem Stehen eines Gemisches der Lsg. von  $\text{MoO}_2$  in HCl und von Ammoniummolybdat bilden sich unter dem blauen Nd. (s. S. 895) braune Kristalle, durch Schlämmen mit A. zu reinigen — Schiefwinklige Hexaide, mit brauner Farbe durchsichtig. Beim Erhitzen unter Luftabschluß gibt es W. und  $\text{NH}_3$  ab und hinterläßt blaues  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ , unter Luftzutritt  $\text{MoO}_3$ . — Ll. in W., jedoch wird die gelbliche Lsg. bald trübe, wahrscheinlich durch Abscheidung von Molybdändioxydhydrat. Silbersalze geben einen gelben, in  $\text{HNO}_3$  ll. Nd. — Gef. (s. oben) 4.91%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 79.16  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ , 80.75  $\text{MoO}_3$  (ber. 4.97, 79.54, 82.60). RAMMELBERG (*Pogg.* **127**, 291; *J. B.* **1865**, 215).

β)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die Suspension des Ammoniumtetramolybdats in W. (grünlichblaue Färbung infolge teilweiser Reduktion der Molybdänsäure) und Kristallisierenlassen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Etwas grünlich gefärbte glänzende prismatische Nadeln. — Gef. im Mittel 3.77%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 79.94  $\text{MoO}_3$  (ber. 3.62, 80.11). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180). S. auch ROSENHEIM (*Ber.* **36**, (1903) 752) und MYLIUS' Salz  $\text{NH}_3, 4\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ , S. 912.

γ)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$ .  $\gamma^1\text{H}_2\text{O}$  (?). — Wenn man zu einer Lösung von  $\gamma^1$ ) allmählich HCl oder  $\text{HNO}_3$  setzt, so verschwindet der entstehende Nd. anfangs beim Umrühren, zuletzt erstarrt aber die Fl. zu einem Magma feiner Nadeln, mit k. W. zu waschen. Die Mutterlauge enthält kaum eine Spur Molybdänsäure. — Swl. in k., zll. in h. W. — Gef. im Mittel 86.54%  $\text{MoO}_3$  (ber. 86.75). BERLIN. Die Best. des  $\text{MoO}_3$  reicht zur Feststellung einer Formel nicht aus. Vgl. z. B. δ). S. M. JÖRGENSEN.

$\gamma^2$ ) Mit 2.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Elektrolyse von Ammoniumparamolybdat. — Würfel. JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

	JUNIUS		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7.71	7.39 bis 7.5	7.43
$\text{MoO}_3$	85.59	85.65 bis 85.66	85.58 bis 85.59
$\text{H}_2\text{O}$	6.70		6.31 bis 6.56
$(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, 2.5\text{H}_2\text{O}$	100.00		

δ)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — 1. Salz  $\gamma^1$ ) zersetzt sich in wss. Lsg. zuweilen, anscheinend unter  $10^0$  unter B. von seidenglänzenden Nadeln von δ), in k. W. swl., in h. ll., daraus beim Erkalten als körnige, an den Gefäßwänden haftende Kristallkrusten anschießend. Schrumpft beim Trocknen ein, bleibt aber glänzend und verfilzt. Die Mutterlauge von δ) liefert wieder  $\gamma^1$ ). BERLIN (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 445). — 2. Eine größere Menge einer ammoniakalischen Lsg. von Molybdänsäure wurde bei 6- bis 7-monatlichem Stehen sauer und hatte eine Kristallkruste von aus strahligen seidenglänzenden Nadeln bestehenden gerstenkorngroßen Warzen abgesetzt. — Löst sich, fein zerrieben, in W., besonders in h.; die sauer reagierende Lsg. liefert beim Einengen ein weißes amorphes Pulver. Nach 24-stündigem Stehen an der Luft löst sich das Salz nicht mehr vollständig in W. Ll. in Ammoniak. KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, 358; *J. B.* **1872**, 260).

Getrocknet [bei 100°?].			BERLIN (1)		KÄMMERER (2)		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	10.74	11.01	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	10.35	10.38
3MoO <sub>3</sub>	432	89.26	88.99	3MoO <sub>3</sub>	432	86.55	86.21
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 3MoO <sub>3</sub>	484	100.00	100.00	H <sub>2</sub> O	18	3.59	3.36
				(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 3MoO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	502	100.00	99.95

a) 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O(?) — Scheidet sich beim Kochen von Natriummolybdat [welchem?] mit NH<sub>4</sub>Cl amorph ab. Auch nachdem die Fl. sauer geworden, entwickelt sie noch NH<sub>3</sub>. — Gibt beim Behandeln mit HNO<sub>3</sub> reine, beim Glühen [ohne Luftzutritt] blauschwarze Molybdänsäure. Die Mutterlauge liefert auf reichlichen Zusatz von A. eine Kristallmasse, die bei 100° getrocknet 78.7% MoO<sub>3</sub>, 11.1 NH<sub>3</sub>, 10.2 H<sub>2</sub>O enthält. Gef. 7.85% NH<sub>3</sub>, 87.50% MoO<sub>3</sub>, 4.65% H<sub>2</sub>O. JEAN (*Compt. rend.* **78**, 1436; *J. B.* **1874**, 284).

ζ) 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>. ζ<sup>1</sup>) *Gewöhnliches käufliches Ammoniummolybdat.* — Man gab ihm (vom W.-Gehalt abgesehen) früher die Formel 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, durch die neueren Untersuchungen von JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428) ist es aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Zus. des Salzes noch komplizierter ist; die genaue analytische Untersuchung führte für das feste wasserfrei gedachte Salz zu obiger Formel 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>. SAND u. EISENLOHR (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 68). — Ist nach KLASON ein Doppelsalz von Tri- und Di-Ammoniumtrimolybdat (s. S. 98 bei E), das bei der Lsg. in seine Komponenten zerfällt. — Über stufenweise Neutralisation des käuflichen Ammoniummolybdat's sowie über Einw. des Jodid-Jodat-Gemenges auf Ammoniummolybdat s. SAND u. EISENLOHR.

ζ<sup>2</sup>) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Elektrolyse einer Lsg. von normalem Ammoniummolybdat (d. h. einer mit sehr viel NH<sub>3</sub> versetzten Lsg. von Ammoniumparamolybdat) bei +10° (Kältemischung!) (Einzelheiten s. Original). — Gef. 81.98 bis 81.83 und 81.6 bis 81.47% MoO<sub>3</sub> (ber. 81.74). JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

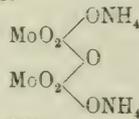
η) 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>. η<sup>1</sup>) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S. S. 914. — Das bei freiwilligem Verdunsten oder beim Eindampfen einer Lsg. von Molybdänsäure in NH<sub>3</sub> gewöhnlich kristallisierende Salz. Darst. s. S. 877 u. 898. — Große klare und farblose luftbeständige sechsseitige Prismen mit zwei Abstumpfungsf lächen. SVANBERG u. STRUVE. Gestreift, mehr oder weniger opak, bisweilen (durch äußerst wenig blaues Molybdänoxyd, BERLIN) schwach bläulich gefärbt. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 17). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.6297 : 1 : 0.2936. β = 91° 12'. Prismen von n{310}, m{110}, b{010} am Ende σ{111}, σ{221} u. a. (110) : (110) = \*64° 23'; (310) : (010) = 78° 9'; (111) : (111) = \*29° 34'; (221) : (221) = 46° 56'; (111) : (221) = 64° 37'; (111) : (221) = 76° 58'; (111) : (110) = \*60° 22'; (221) : (110) = 42° 40'; (221) : (310) = 46° 37'. Vollkommen spaltbar nach b. Die Prismenflächen sind vertikal gestreift. G. v. RATH (*Pogg.* **110**, (1860) 101). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 603). Siehe ferner: HÄIDINGER (*Edinb. J. Sc.* **1**, (1824) 100), MARIIGNAC (*Recherch.* 75), RAMMELSBERG (*Pogg.* **127**, (1866) 296). — Entwickelt beim Glühen H<sub>2</sub>O, N, NH<sub>3</sub> und hinterläßt braunes Oxyd, oder bei Luftzutritt MoO<sub>3</sub>. Vgl. besonders S. 878. Wird unter Umständen in wss. Lsg. unter B. von δ) zer setzt. BERLIN.

	SVANBERG			
	u. STRUVE (Mittel)	DELAFONTAINE (Mittel)	ULLIK (Mittel)	WERNCKE (Mittel)
Lufttrocken oder neben H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	156	12.62		12.67
7MoO <sub>3</sub>	1008	81.55	81.55	81.30
H <sub>2</sub> O	72	5.83	6.53	5.94
5(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 7MoO <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O	1236	100.00		100.00

WERNCKE (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 12). — Andere Best. des MoO<sub>3</sub>: 81.58 BERLIN, 80.21 DELFFS, 81.31 MARIIGNAC, 82.75 H. ROSE, 82.36 RAMMELSBERG. — BERZELIUS nahm das farblose Salz als neutrales, das bläulich gefärbte als zweifach-saures. SVANBERG u. STRUVE und BERLIN betrachteten es als 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O; MARIIGNAC [der in dem Salz 7.36% N und 2.62 H (ber. für obige Formel: 6.80 u. 2.59) fand] und DELFFS als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.MoO<sub>2</sub>. DELAFONTAINE machte obige Formel wahrscheinlich. MALY (*J. prakt. Chem.* **78**, 326; *J. B.* **1859**, 162) gab die abweichende Formel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2H<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>, aber untersuchte ein stark natriumhaltiges Präparat.

$\eta^2$ ) *Mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O.* (2). Bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge von  $\eta^1$ ). — Kleine, immer durchsichtige und glänzende monokline Kristalle von zweierlei Habitus, entweder nach der vertikalen oder nach der horizontalen Achse prismatisch gebildet.  $a:b:c = 0.4977:1:0.7461$ .  $\beta = 106^\circ 35'$ . Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\sigma\{10\bar{2}\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 51^\circ 0'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = 71^\circ 8'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 101^\circ 36'$ ;  $(011):(010) = *54^\circ 26'$ ;  $(10\bar{2}):(100) = *64^\circ 10'$ ;  $(10\bar{2}):(001) = *42^\circ 25'$ ;  $(111):(100) = 33^\circ 50'$ ;  $(111):(011) = 42^\circ 45'$ . Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 604). Weniger schwer löslich als  $\eta^1$ ). Die wss. Lsg. liefert beim Erkalten fast nur  $\eta^1$ ). — Gef. 12.25% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 71.28 MoO<sub>3</sub> (ber. 11.30, 73.04). RAMMELSBERG (*Pogg.* 127, (1866) 298). Nach der Analyse enthält das Salz auf 1 Mol. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O 2.95 Mol. MoO<sub>3</sub>. S. M. JÖRGENSEN.

$\vartheta$ ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>.  $\vartheta^1$ ) *Wasserfrei.* — Man verdunstet die Mutterlauge von  $\vartheta$ ), wobei sie fortwährend nach NH<sub>3</sub> riecht. — Weißes Kristallpulver. — Gef. 84.46% MoO<sub>3</sub> (ber. 84.71). SVANBERG u. STRUVE. — Überführungszahlen des Anions  $n = 0.530; 0.539$ . Konstitution:



ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 11, (1896) 225).

$\vartheta^2$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Eine Lsg. von 2NH<sub>4</sub>F1, MoO<sub>2</sub>F1<sub>2</sub> (s. S. 933) in Ammoniak wird verdunsten gelassen. — Farblose durchsichtige und glasglänzende Kristalle; monoklin, zeigen pyramidale Gestalt und oft dicke polygone Täfelchen; im letzteren Fall erscheinen sie gewöhnlich triklin. Nach SCACCHI (*Atti dei Linc.* [4] 4, (1888) 478; *Z. Kryst.* 18, (1891) 91):  $a:b:c = 0.9663:1:0.9450$ .  $\beta = 107^\circ 12'$ .  $o\{11\bar{1}\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ , meist nach einem Flächenpaar von  $o\{111\}$  tafelförmig; selten und klein:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{101\}$ .  $(111):(001) = *45^\circ 13'$ ;  $(\bar{1}11):(001) = *61^\circ 19'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = *71^\circ 32'$ ;  $(100):(001) = 72^\circ 48'$ ;  $(011):(001) = 42^\circ 4'$ ;  $(\bar{1}01):(001) = 52^\circ 44'$ ;  $(111):(100) = 45^\circ 54'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 59^\circ 6'$ ;  $(111):(011) = 31^\circ 25'$ ;  $(111):(10\bar{1}) = 91^\circ 10'$ ;  $(11\bar{1}):(100) = 62^\circ 34'$ ;  $(11\bar{1}):(1\bar{1}1) = 75^\circ 7'$ ;  $(11\bar{1}):(011) = 87^\circ 1'$ . Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 602). Wird an der Luft allmählich trübe. Verliert bei 100° etwas an Gew., in höherer Temp. hinterbleibt MoO<sub>3</sub>. MAURO (*Atti dei Linc.* [4] 4, 481; *Gazz. chim. ital.* 18, 120; *C.-B.* 1888, 1056; *J. B.* 1888, 605).

	MAURO		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	14.52	14.64
2MoO <sub>3</sub>	288	80.45	80.46
H <sub>2</sub> O	18	5.03	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2MoO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	358	100.00	

$\vartheta$ ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. *Normales Ammoniummolybdat.* — 1. Man löst Molybdänsäure in einem verschlossenen Gefäße in überschüssigem sehr konz. NH<sub>3</sub>, fällt mit A. und trocknet nach dem Auspressen neben gebranntem Kalk. — 2. Man löst  $\vartheta$ ) durch ein Übermaß von konz. erwärmtem NH<sub>3</sub>. Nach einigen Stunden kristallisiert  $\vartheta$ ) in zolllangen Nadeln. FLÜCKIGER (*Pogg.* 86, 594; *J. B.* 1852, 375). WERNCKE (*Z. anal. Chem.* 14, (1875) 14) erhielt a) beim Verdunsten der Mutterlauge von Ammoniumdiphosphorpentamolybdat [s. S. 961, Darst. (2) von h)], und zwar ausschließlich in Form von Zwillingen. — Kleine 4-seitige Prismen mit 2 Abstumpfungsflächen. SVANBERG u. STRUVE. Monoklin prismatisch;  $a:b:c = 1.9542:1:1.2066$ .  $\beta = 117^\circ 45'$ . Nach der b-Achse prismatische Kombination von  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ .  $(110):(100) = *60^\circ 0'$ ;  $(100):(001) = *62^\circ 25'$ ;  $(20\bar{1}):(100) = 48^\circ 57'$ ;  $(110):(001) = 76^\circ 37'$ ;  $(20\bar{1}):(110) = *70^\circ 50'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 99^\circ 50'$ ;  $(111):(001) = 59^\circ 16'$ ;  $(11\bar{1}):(20\bar{1}) = 56^\circ 34'$ . MARIIGNAC (*Arch. phys. nat.* 14, (1855) 271). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 358). Siehe ferner: MARIIGNAC (*Recherch.*, 75); KEEFERSTEIN (*Pogg.* 99, (1856) 275). — Isomorph mit dem Ammoniumchromat. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 13, 77; *J. B.* 1893, 569), mit dem Selenat und

Chromat; die Gruppe dieser drei Salze steht zu der des  $K_2SO_4$  in isodimorphem Verhältnis. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **10**, 529; *J. B.* **1892**, 20). — D. im Mittel 2.270. SCHRÖDER (*Ber.* **1878**, 2211; *J. B.* **1879**, 34). Verwittert ziemlich rasch an der Luft, wohl durch Verlust von  $NH_3$ . MARIAGAC. Wird die Mutterlauge schnell entfernt, was jedoch schwierig ist, so sind die Kristalle luftbeständig. FLÜCKIGER. Verwandelt sich in Berührung mit W. sofort in saures Salz. SVANBERG u. STRUVE. Wird (wie die anderen Verbb. der Molybdänsäure) im Licht reduziert unter Abscheidung von blauem Molybdänoxid. Da diese Reduktion titrimetrisch verfolgt werden kann, so eignet sich die  $NH_4MoO_4$ -Lsg. vielleicht zu aktinometrischen Zwecken. Auf Papier wird das Mo-Salz ebenfalls reduziert, der Zusatz organischer Verbb., besonders der Milchsäure, erhöht hier wie in wss. Lsg. die Lichtempfindlichkeit sehr, die Ggw. von Salzen wirkt verschieden, teils beschleunigend, teils hemmend. Im Dunklen geht die Färbung wieder zurück infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff. LIESEGANG (*Phot. Arch.* **34**, 179, 193; *J. B.* **1893**, 133, 135).

Verhalten von molybdänsaurer Ammoniaklsg. gegen Sonnenlicht. (Messung der chemischen Intensität des Sonnenlichts) s. PHIPSON (*Chem. N.* **30**, 33; *J. B.* **1874**, 167). — Durch HCl vollständig zersetzt. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 214). Viel  $HNO_3$  verursacht in konz. Lsg. einen Nd. KUPFERSCHLÄGER (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 172; *J. B.* **1884**, 1552). — Eine aus Ammoniummolybdat mit überschüssiger  $HNO_3$  bereitete Fl. dient zum Nachweis und zur Fällung von Phosphorsäure. Auch hier (vgl. S. 885 unter J, b)) muß wegen des großen Umfangs, den die Literatur allein über die „Molybdänlösung“ angenommen hat, auf die analytischen Handbücher und die Spezialwerke verwiesen werden. KIESER. — Gibt mit Titandichlorid einen dunkelbraunen Nd., der sich an der Luft oxydiert und weiß wird. v. D. PFORDTEN (*Ann.* **237**, 201; *J. B.* **1886**, 451). Natriumhydrosulfit fällt aus saurer Lsg. Molybdänsulfid. BRUNCK (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905** I, 10).

Über die Hydrolyse in Ggw. von Jodiden und Jodaten s. MOODY (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **25**, 76; *C.-B.* **1908** I, 711). KULISCH (*Dissert., Berlin; Ann.* **231**, 327; *C.-B.* **1885**, 805; *J. B.* **1885**, 431) bestreitet die Angabe von WINKLER (*Pogg.* **111**, 443; *J. B.* **1860**, 75), daß  $PH_3$  nicht reduzierend auf die Lsgg. einwirke. Nur bei Abwesenheit von freier Säure werden die Lsgg. von !) fast gar nicht reduziert (s. bei  $MoO_3$ ). — Löst sehr leicht Berlinerblau. GUIGNET (*Compt. rend.* **108**, 178; *J. B.* **1889**, 622). Chlorpurpureochromchlorid erzeugt Nd. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, 105; *Ber.* **1879**, 1727 (Ref.); *J. B.* **1879**, 262).

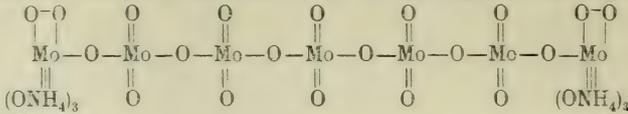
		SVANBERG u. STRUVE		FLÜCKIGER (Mittel)	WERNCKE (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52	26.53			26.28
$MoO_3$	144	73.47	73.38	70.40	73.72
$(NH_4)_2O, MoO_3$	196	100.00			100.00

FLÜCKIGER nimmt an, daß sein Salz noch Mutterlauge enthielt.

e) *Ammoniumpermolybdate.*  $\alpha$ ) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Ein Permolybdat fällt nach BRANDES aus der Lsg. von d, r<sup>1</sup>) bei Zusatz von  $H_2SO_4$  als weißes Pulver, dem die  $H_2SO_4$  in der Wärme alles  $NH_3$  entzieht. — Auch überschüssige Essigsäure fällt blendendweiße Kristalle, welche  $NH_3$  mit KOH entwickeln und beim Glühen erst graublau werden, dann 93.9%  $MoO_3$  hinterlassen. WITTSTEIN. Bei Zusatz von  $HNO_3$  zu Ammoniummolybdat entstehen mehrere saure Salze, u. a. eins, welches wie  $3K_2O, 7MoO_3, 4H_2O$  sich beim Auflösen in W. in ein l. und in ein wl., in Nadeln kristallisierendes, [d, d)?] zersetzt. Letzteres ist jedoch weit leichter als das Kaliumtrimolybdat in W. löslich. SVANBERG u. STRUVE.

$\beta$ )  $3(NH_4)_2O, 5MoO_3, 2MoO_4, 6H_2O$ . *Ammoniumdiozoheptamolybdat.* — 1. Wie bei  $3(NH_4)_2O, 7MoO_4, 12H_2O$  (s. d)), aber unter Anwendung verdünnterer  $H_2O_2$ -Lsg. — 2. Durch Eindunsten der Mutterlauge jener Verbb., Umkristallisieren aus möglichst wenig k. Wasser. — Citronengelbe Kristalle.

Vollkommene Zers. und Entfärbung bei 170°. Verhalten der wss. Lsg. gegen  $KMnO_4$ , Chromsäure,  $K_2Cr_2O_7$  usw., Alkalien wie bei  $3(NH_4)_2O, 7MoO_4, 12H_2O$ . Konstitutionsformel:



MUTHMANN u. NAGEL.

Über das elektrolytische Potential s. MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] 15 II, 35, 109; C.-B. 1906 II, 745, 1101).

	MUTHMANN u. NAGEL				
$(NH_4)_2O$	11.97	12.22	11.38	11.72	
$MoO_3$	77.30	77.12	77.27	77.13	
O	2.45	2.34	2.14	2.58	2.19
$H_2O$	8.28				2.34

$3(NH_4)_2O, 5MoO_3, 2MoO_4, 6H_2O$  100.00

$\gamma$ )  $NH_4MoO_4$ .  $\gamma^1$ ) *Wasserfrei*. — Durch Einw. von  $H_2O_2$  auf das gewöhnliche Ammoniummolybdat; in der Luftleere getrocknet. — Mol.-Gew. gefunden zu 184.74, 185.69, 190.76; ber. 178. Da die Mol.-Gew. für die Formel  $NH_4MoO_4$  nur in den Grenzen 178 und 89 liegen könnten, dürfte wohl  $(NH_4)_2Mo_2O_7$  zu schreiben sein, da das Ammoniumpermolybdat ebenfalls (s. das Kaliumsalz, S. 977) gut leitet. —  $MoO_3$  gef. 80.89, 80.82%; ber. für  $NH_4MoO_4$  80.89%. MOELLER (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 562). S. a. bei  $\gamma^2$ ).

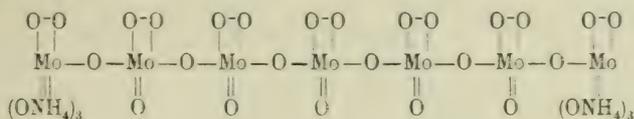
$\gamma^2$ ) *Mit 2 Mol.  $H_2O$* . — Eine Mischung von gewöhnlichem Ammoniummolybdat und  $H_2O_2$  wird in trockner Luftleere verdampft. — Gelbe monokline Prismen. PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, (1893) 537). a:b:c = 1.4682 : 1 : 1.0259;  $\beta = 105^\circ 45' \frac{2}{3}$ . Prismen von m{110}, n{120}, a{100} mit den Endflächen d{101}, r{101}, q{011}, c{001}. (110):(100) =  $54^\circ 46' \frac{1}{2}$ ; (011):(011) =  $89^\circ 16'$ ; (101):(100) =  $66^\circ 09'$ ; (101):(100) =  $44^\circ 49'$ ; (100):(001) =  $74^\circ 14' \frac{1}{2}$ ; (110):(011) =  $46^\circ 44'$ ; (011):(101) =  $56^\circ 45'$ ; (110):(101) =  $65^\circ 51'$ ; (101):(011) =  $51^\circ 42'$ . DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 14, (1891) 215). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 728).

Schwillt bei mäßigem Erhitzen in der Luftleere auf unter Entbindung von  $H_2O$  und eines Gemisches von N und  $NH_3$ ; der durch die Zers. gebildete O zers. einen Teil des  $NH_3$  unter B. von  $H_2O$  und N. Sil. in W., wl. in A. Setzt man A. zur wss. Lsg., so entzieht er ihr W. und bildet eine übersättigte alkohol. Lsg., die durch Reiben mit dem Glasstab oder einem kleinen Kristall des Salzes zum augenblicklichen Auskristallisieren gebracht werden kann. PÉCHARD. MUTHMANN u. NAGEL erklären die Analysen PÉCHARDS und MOELLERS für falsch.

	PÉCHARD			
$(NH_4)_2O$	52	12.15	12.11	12.18
$2MoO_3$	288	67.29	67.31	67.27
O	16	3.74	3.74	3.74
$4H_2O$	72	16.82	16.94	16.81
$NH_4MoO_4, 2H_2O$	428	100.00	100.00	100.00

$\delta$ )  $3(NH_4)_2O, 7MoO_4, 12H_2O$ . *Ammoniumheptazoheptamolybdat*. —  $3(NH_4)_2O, 7MoO_3, 4H_2O$  wird in konz. (20%ig.)  $H_2O_2$  bis zur Sättigung eingetragen; stehen lassen über  $P_2O_5$ . Von der Mutterlauge durch Abspülen mit Ae. trennen und zwischen Fließpapier trocknen. — Orangerote Kristalle. Vollkommene Zers. und Entfärbung bei  $105^\circ$ . Bewahrt man die feingepulverte Verb. auf Thon über  $P_2O_5$  im Vakuumexsikkator drei Wochen lang auf, so verliert sie  $NH_3$  und  $H_2O$ . Zurück bleiben 4.68%  $H_2O$ ; das Verhältnis von Mo:O bleibt konstant. Farbe der Lsg. gelb. Rkk. der wss. Lsg.: Mit  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lsg. tritt unter lebhafter Entw. von O Entfärbung ein. Mit Chrom-

säure in schwefelsaurer Lsg. (am besten in der Wärme) entsteht die bekannte Blaufärbung durch Perchromsäure, durch Ae. extrahierbar; dann sehr bald Reduktion zu Chromisalz. Gibt die Rk. auf  $H_2O_2$  mit einer sehr verd. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$ , Anilin und Oxalsäure (rotviolette Färbung), allerdings erst beim Erwärmen. Ist außerordentlich empfindlich gegen Alkalien; schon ein Tropfen der wss. Lsg. zugesetzt, bewirkt sofortige Entfärbung unter lebhafter Entw. von O. Bei der Elektrolyse der wss. Lsg. an der Anode lebhafter Entw. von O; an der Kathode Entw. von H, Reduktion der gelben Lsg. unter Entfärbung und schließlich Abscheidung niederer Oxyde des Mo. Konstitutionsformel:



MUTHMANN U. NAGEL.

	MUTHMANN U. NAGEL					
$(3\text{NH}_4)_2\text{O}$	156	10.45	9.86	10.45	10.04	
$7\text{MoO}_3$	1008	67.56	67.37	67.57	67.31	67.37
7O	112	7.51	7.35	7.68	7.61	7.61
$12\text{H}_2\text{O}$	216	14.4				
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0,7\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1492	100.00				

## Molybdän und Schwefel.

**A. Molybdänsulfide.** a)  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . *Molybdänsesquisulfid*. — Kristallinisches oder amorphes  $\text{MoS}_2$  wird im elektrischen Ofen 2 bis 4 Min. lang durch 900 Amp. und 50 Volt erhitzt; aus dem Rk.-Prod. wird  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  durch Behandeln mit k. und verd. Königswasser isoliert. Die Darst. aus  $\text{MoS}_2$  durch H ist unmöglich. — Lange stahlgraue Nadeln, D.<sup>15</sup> 5.9. etwas härter als Molybdänit. Bei längerem Erhitzen im elektrischen Ofen zers. zu Mo. Im Schwefeldampf bei Rotglut wird  $\text{MoS}_2$  zurückgebildet. GUICHARD (*Compt. rend.* **130**, 137; *C.-B.* **1900** I, 400; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620).

	GUICHARD			
Mo	66.66	66.85	66.33	66.58
S	33.33	32.63		32.92
$\text{Mo}_2\text{S}_3$	99.99	99.48		99.50

Für S ist im Original 32.33 ber. KIESER.

b)  $\text{MoS}_2$ . *Molybdändisulfid*. — In der Natur als Molybdänglanz (Molybdänit); s. S. 876. — 1. Hinterbleibt beim Erhitzen der höheren Sulfide bei Luftabschluß. BERZELIUS. — 2. Bildet sich aus  $\text{MoO}_3$  beim Glühen mit S oder beim Erhitzen bis zu beginnender Rotglut in  $\text{H}_2\text{S}$ . S. über die Darst. bei Molybdänsäure (S. 901). BERZELIUS. — 3. Ein Gemenge von 150 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 310 g Schwefel und 200 g  $\text{MoO}_2$  (durch Erhitzen von reinem Ammoniummolybdat gewonnen) wird  $\frac{1}{2}$  Stunde im PERROT'schen Ofen erhitzt und das Einwirkungsprod. mit W. behandelt; Kaliumpolysulfid wird dabei gelöst, während ca. 80g  $\text{MoS}_2$  zurückbleiben. GUICHARD (*Compt. rend.* **129**, (1899) 1239; *C.-B.* **1900** I, 246). — 4. Ein Gemisch von 50 g fein gepulvertem krist. Ammoniummolybdat wird mit 100 g S und Ruß eine Stunde im PERROT-Ofen erhitzt. Das noch O enthaltende Rk.-Prod. wird nochmals mit Schwefel erhitzt. GUICHARD. — 5. Aus Kaliumsulfomolybdat durch überschüssige verd. Essigsäure gefällt. WINSSINGER (*Bull. Acad. Belg.* [3] **15**, 390; *J. B.* **1888**, 289). — 6. Durch Behandeln einer sauren Lsg. von  $\text{MoO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ . PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

Schwarzes glänzendes Pulver. BERZELIUS. Nach (6) rötlich brauner Nd. PÉCHARD. D.<sup>14</sup> des nach (3) erhaltenen kristallinischen 4.80, des nach (4) erhaltenen amorphen 4.88. GUICHARD (a. a. O.; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620). — Unterwirft man das nach (5) dargestellte Prod. der Dialyse, so erhält man nach 72 Stunden eine braune neutrale Fl. Benutzt man konz. Essigsäure zur Fällung, so bekommt man einen braunen gelatinösen, in Wasser nur teilweise l. Nd., dessen rotbraune Lsg. durch Filtrierpapier sich weiter koaguliert. WINSSINGER. — Verleiht ( $1/_{1000}$ ) dem aus gebrannten Muscheln erhaltenen (grünlich phosphoreszierenden) Calciumsulfid zwischen Gelbgrün bis Bläulichgrün variierende Phosphoreszenz, vermehrt aber nicht merklich die Intensität des nach der Insolation ausgestrahlten Lichtes. VERNEUIL (*Compt. rend.* **103**, 600; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 302; *J. B.* **1886**, 395). — Bei Luftabschluß auch in hoher Hitze unerschmelzbar und unveränderlich. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 385). Wird beim Glühen in trockenem H nicht zersetzt, H. ROSE; allmählich bis zum Mo reduziert, MoS<sub>2</sub> scheint dabei nicht zu entstehen. Durch Erhitzen im elektrischen Lichtbogen entsteht kristallinisches Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. GUICHARD. — An der Luft erhitzt, wird es zu MoO<sub>3</sub> unter Entw. von SO<sub>2</sub>. Vor dem Lötrohr auf Kohle entwickelt es SO<sub>2</sub>, beschlägt die Kohle gelbweiß, verbrennt aber sehr schwierig und unvollständig, BERZELIUS; am Platindraht färbt es die äußere Flamme zeisiggrün. KOBELL. Färbt die mit KNO<sub>3</sub> versetzte Boraxperle in der innern Flamme dunkler, in der äußern heller braun. — Zersetzt den Wasserdampf in Rotglut wenig, bei höherer Temp. mehr. REGNAULT. Wird durch H<sub>2</sub>O nicht zersetzt. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, 189; *J. B.* **1879**, 182). Wird durch Schwefeldämpfe, selbst unter Druck, nicht in MoS<sub>3</sub> verwandelt. GUICHARD. — Br-Dampf greift kaum, Cl leicht an. BLOMSTRAND. — Verpufft mit KNO<sub>3</sub> zu Kaliummolybdat. Ll. in w. Königswasser als Molybdän- und Schwefelsäure. HNO<sub>3</sub> oxydiert leicht. Sd. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst unter Entw. von SO<sub>2</sub> zu einer blauen Fl. BERZELIUS. Ist in der Wärme in KCN ll. [s. bei 2KCN, Mo(SCN)<sub>2</sub>], PÉCHARD. Das Verhalten gegen PbO in der Glühhitze s. bei BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 251).

Der *Molybdän*glanz kristallisiert hexagonal. Undeutliche, nicht meßbare tafelförmige Kristalle. Auch schuppig, derb oder feinkörnig. D. 4.44 bis 4.8. Härte 1 bis 1.15. Metallglänzend bleigrau mit grünlichgrauem Strich. — Leitet scheinbar den elektrischen Strom nicht, DE GRAMONT (*Compt. rend.* **118**, 591, 746; *J. B.* **1894**, 149) leitet gut, STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] **9**, 854; *C.-B.* **1902** II, 1493). Als Elektrode: BERNFELD (*Z. physik. Chem.* **25**, 46; *C.-B.* **1898** I, 547). — F. 1185°. CUSSAK (*N. Jahrb. Miner.* **1899** I, 196; *C.-B.* **1899** I, 799). — Oxydation mit Hilfe des galvanischen Stromes bei E. F. SMITH (*Ber.* **23**, 2276; *Proc. Franklin Instit.* **2**, 53; *Chem. N.* **62**, 206; *J. B.* **1890**, 2375). — S. auch bei den Arbeiten auf S. 876.

	Berechnet von		GUICHARD			
	GUICHARD	SVANBERG U. STRUVE (Mittel)	Nach (3)		(4)	
Mo	60.00	59.85	59.96	59.85	59.70	60.01
S	40.00		40.19		40.53	
MoS <sub>2</sub>	100.00		100.15		100.23	

c) MoS<sub>3</sub>. *Molybdäntrisulfid*. — Bildet sich bei der Zers. der Molybdänsäure durch H<sub>2</sub>S. — 1. Man sättigt die konz. Lsg. von Alkalimolybdat mit H<sub>2</sub>S, fügt eine stärkere Säure im Überschuß hinzu, digeriert den Nd. mit derselben und wäscht mit W. aus, das jedoch eine kleine Menge des Nd. löst. — 2. Man fällt die Lsg. der Molybdänsäure in Alkalisulfid durch eine stärkere Säure. Der Nd. enthält leicht S oder Molybdänsäure beigemischt. BERZELIUS. — 3. Man kocht Alkalimolybdat kurze Zeit mit Ammoniumsulfid, fällt mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und kocht, bis der H<sub>2</sub>S-Geruch völlig verschwunden ist. Der in der Kälte gefällte Nd. ist schleimig, leichter oxydierbar und schwerer zu

waschen als der in der Hitze gefällte. ATTERBERG. — Feucht rotbraun, trocken schwarzbraunes Pulver, das auf Porzellan oder Papier schwarzbraunen Strich gibt. — Verliert beim Erhitzen unter Luftabschluß, 1 At. S und wird zu stark metallglänzendem  $\text{MoS}_2$ . Löst sich schwierig, außer beim Kochen, in konz. KOH, wobei es teilweise zu Kaliumpersulfomolybdat wird. Etwas l. in W., besonders in h., mit dunkelgelber Farbe. BERZELIUS.

			BERZELIUS
Mo	96	50	49,72
3S	96	50	50,28
$\text{MoS}_3$	192	100	100,00

d)  $\text{MoS}_4$ . *Molybdäntetrasulfid*. — 1. Man sättigt „zweifach-molybdänsaures Kalium“ [wahrscheinlich:  $3\text{K}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ ] mit  $\text{H}_2\text{S}$ , kocht die fast schwarze trübe Fl. einige Stunden in einer Retorte, wobei sich  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt und der Nd. zunimmt, filtriert nach dem Erkalten, trennt, soweit möglich, durch Abschlämmen das leichtere schwarze  $\text{MoS}_2$  von den roten Kristallschuppen des Kaliumpersulfomolybdates, wäscht diese auf dem Filter mit k. W., bis das Durchlaufende mit HCl nicht mehr schwarzbraun, sondern rot gefällt wird, löst dann die auf dem Filter befindlichen roten Schuppen in kochendem W., wobei  $\text{MoS}_2$  zurückbleibt, fällt die erhaltene dunkelrote Lsg. durch überschüssige HCl, und wäscht das niedergeschlagene  $\text{MoS}_4$  auf dem Filter aus. — 2. 30 g  $\text{MoO}_3$  werden mit 14,396 g trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bis zum Aufhören der Entw. von  $\text{CO}_2$  und bis zum Entstehen einer gleichmäßig gelben Farbe geschmolzen. Nach dem Erkalten wird das  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  fein zerrieben, mit 120 ccm W. gekocht, schnell filtriert, das Filtrat mit etwa 350 ccm W. verd., diese Lsg. bei  $10^\circ$  bis  $15^\circ$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  übersättigt, in einem Kolben auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Ausscheidung roter prismatischer Kristalle erwärmt und der Kristallisation überlassen. Die ganze M. (blutrote Kristalle neben Molybdänsulfiden und Sulfomolybdaten) wird im zylindrischen Gefäß mit 8 bis 9 l eiskaltem W. einigemal geschüttelt und etwa 12 Stunden bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Am Boden des Gefäßes setzen sich die roten Kristalle zusammen mit Molybdänsulfiden ab. Die Fl. wird abgehoben, das andere abfiltriert und so lange mit k. W. gewaschen, bis das Filtrat mit HCl kein  $\text{MoS}_3$ , sondern einen durchscheinend roten voluminösen Nd. fallen läßt. Die Kristalle werden auf dem Filter in W. von  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  (nicht zu lange wegen Zers.) gelöst und aus der erkalteten Lsg. durch HCl ein voluminöser rotbrauner Nd. gefällt. Man wäscht mit W., A. und  $\text{CS}_2$ , zerreibt und behandelt nochmals mit  $\text{CS}_2$ , trocknet längere Zeit bei  $140^\circ$  in  $\text{H}_2\text{S}$  und behandelt wiederholt mit  $\text{CS}_2$ . KRÜSS (*Ann.* **225**, (1884) 1). — 3.  $\text{MoS}_3$  wird mit einer zur vollständigen Lsg. ungenügenden Menge von  $\text{K}_2\text{S}_2$  in der Wärme einige Zeit digeriert, filtriert, mit k. W. ausgewaschen, bis das Filtrat durchscheinend rot gefällt wird, der Rückstand auf dem Filter mit W. von  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  ausgezogen und aus dem Filtrat jener rotbraune Nd. gefällt, aus dem  $\text{MoS}_4$  gewonnen werden kann. (Sehr geringe Ausbeute.) KRÜSS.

Frisch gefällt dunkelroter durchscheinender voluminöser Nd.; nach dem Trocknen graue metallglänzende grobkörnige M., die mit W. zerrieben ein zimtbraunes Pulver liefert. BERZELIUS. Dunkelzimtbraunes Pulver, das aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und hierdurch etwas heller wird; bei langer Berührung mit der Luft, besonders im feuchten Zustand, oxydiert es sich teilweise. KRÜSS. Entwickelt für sich erhitzt etwas  $\text{SO}_2$  und W. (dabei auch bei der Analyse zu wenig S erhalten wurde), dann S und hinterläßt  $\text{MoS}_2$ . Weder kochendes W. noch Säuren zersetzen. BERZELIUS. Bei der

Oxydation durch Cl oder Br in alkal. Lsg. bildet sich (neben Sulfat) Molybdat. Wird durch sd. konz.  $H_2SO_4$  zu einer rötlichgelben Fl. gelöst, die unter Abscheidung von S und Entw. von  $SO_2$  sich allmählich hellgelb färbt. Alkalisulfide lösen in der Kälte schwer, beim Kochen leicht mit schöner roter Farbe zu Persulfomolybdaten,  $R_2MoS_5$ ; aus ihnen wird durch HCl wieder  $MoS_4$  gefällt. KRÜSS.

	Berechnet von KRÜSS	BRZELIUS	KRÜSS (Mittel)
Mo	42.86		42.74
S	57.14	56.07 bis 55.8	57.32
$MoS_4$	100.00		100.06

**B. Molybdän, Schwefel und Wasserstoff.** a) *Sulfomolybdänsäure.*  $H_2MoS_4$ . — Ist nur in Salzen bekannt. —  $MoS_3$  vereinigt sich mit basischen Metallsulfiden zu *Sulfomolybdaten*. Sie enthalten auf 1 Mol. basisches Metallsulfid 1 bis 3 Mol.  $MoS_3$ . —  $\alpha$ ) Die in W. l. Verb. erhält man: 1. Indem man durch die konz. Lsg. eines Molybdats  $H_2S$  leitet und abdampft. Bei verd. Lsg. erfolgt die Absorption langsamer.  $K_2MoO_4 + 4H_2S = K_2MoS_4 + 4H_2O$ . Die Fl. nimmt dabei eine gelbrote, oder bei Fe-Gehalt rotbraune Farbe an. — 2. Indem man  $MoS_3$  in wss. Metallsulfid löst. Ist es ein Alkalimetallsulfid, so erfolgt die Lsg. unter Entw. von  $H_2S$  und in der Kälte nur langsam. Beim Kochen des  $MoS_3$  mit einem wss. Alkali, besonders mit BaO, SrO oder CaO, und S entsteht zuerst Alkalidisulfid, dann Sulfomolybdat. —  $\beta$ ) Die unl. Verb. erhält man durch Fällen der l. mit den Erdalkali- und Schwermetallsalzen.

Die in W. l. Verb. sind zum Teil kristallisierbar und dann öfters bei auffallendem Lichte grün, bei durchfallendem rot; die übrigen sind schön rot, jedoch bei Überschuf von  $MoS_3$  dunkler und bei Fe-Gehalt braun. — Die Sulfomolybdate zers. sich ganz oder größtenteils beim Glühen unter Luftabschluß; entweder nimmt das andere Metallsulfid 1 At. S des Molybdänsulfids auf, wenn es dessen fähig ist, und es bildet sich ein Gemenge von  $MoS_2$  und einem andern, durch W. ausziehbaren Metalldisulfid (so bei K und Na, bei welchen zugleich die Zers. der Verb., auch in heftiger Glühhitze, unvollständig bleibt); oder 1 At. S entweicht, und es hinterbleibt eine Verb. oder ein Gemenge von  $MoS_2$  und dem andern Metallmonosulfid. — Nur die Sulfomolybdate der Alkalien und des Mg sind in W. l., und zwar mit roter, bei überschüssigem  $MoS_3$  mit bräunlicher, bei Überschuf des andern Metallsulfids mit rotgelber Farbe. Kocht man diese Lsgg. längere Zeit bei Luftabschluß, so setzen sie, besonders bei überschüssigem  $MoS_3$ , unter  $H_2S$ -Entw.  $MoS_2$  und eine Verb. des basischen Metallsulfids mit  $MoS_4$  ab. An der Luft halten sich diese Lsgg. ziemlich gut in konz. Zustande und bei Überschuf von  $MoS_3$ . Im entgegengesetzten Falle oder bei Ggw. von freiem Alkali färben sie sich allmählich dunkler unter B. von Alkalithiosulfat und einer Verb. des Alkalimetallsulfids mit überschüssigem  $MoS_3$ ; diese zersetzt sich dann auch, wiewohl sehr langsam, unter Absatz von  $MoS_3$ , und die darüber stehende blaue Fl. enthält Alkali, teils in Verb. mit Säuren des S, teils mit Molybdänsäure und blauem Molybdänoxid. — Säuren schlagen aus diesen wss. Lsgg., unter Entw. von  $H_2S$ ,  $MoS_3$  nieder. — Metalloxyde, welche leicht ihren O verlieren, bilden mit den Lsgg. Alkalimolybdat und ein neues Metallsulfid, das mit dem unzersetzt bleibenden Teil des  $MoS_3$  in Verb. tritt. BRZELIUS. — Über Isomorphie mit den Sulfowolframaten s. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 10, 529; *J. B.* 1892, 20).

b) *Persulfomolybdänsäuren.*  $\alpha$ )  $H_2MoS_5$ . — Lsgg. von  $KHMoS_5$  werden mit verd. HCl oder besser mit Essigsäure gefällt; die über dem durchscheinenden roten Nd. stehende Fl. wird abgehoben, der Nd. schnell filtriert und mit vorher abgekochtem und auf etwa  $0^\circ$  abgekühltem W. gewaschen,

bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Dann wird mit A., Ae., CS<sub>2</sub>, Ae. und zuletzt einigemal mit wasserfreiem Ae. gewaschen, letzterer im Vakuum-exsikkator schnell entfernt und die Substanz in der Luftleere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu konstantem Gew. getrocknet. — Feucht voluminös und rotbraun, trocken braunschwarz. Verliert beim Erhitzen unter Luftabschluß allmählich 1 Mol. H<sub>2</sub>S und geht bei 140° schließlich ganz in MoS<sub>4</sub> über (vgl. S. 921). Verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung schnell in Molybdänsäure. — Unl. in W., A., Ae., Essigsäure. Verliert, mit konz. HCl gekocht, H<sub>2</sub>S. Gibt mit w. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine rotgelbe Fl., die sich unter Abscheidung von S und Entw. von SO<sub>2</sub> allmählich hellgelb färbt (vgl. bei MoS<sub>4</sub>). L. in wss. NaOH bei geringem Erwärmen mit gelber Farbe; aus dieser Fl. kann durch HCl wieder der rote durchscheinende Nd. gefällt werden. Wird jedoch die Lsg. vorher etwas gekocht, so scheidet sich wenig S ab, und durch HCl fällt ein Gemisch von H<sub>2</sub>MoS<sub>5</sub> und MoS<sub>3</sub>. KOH wirkt langsamer ein und löst einen Teil zu einer gelblichen Fl., während der andere sich in ein gelbbraunes wl. Pulver verwandelt. Durch w. KHS entsteht KHMos<sub>5</sub>. K<sub>2</sub>S löst schon in der Kälte zu einer dunkelbräunlichroten Fl.: H<sub>2</sub>MoS<sub>5</sub> + K<sub>2</sub>S = K<sub>2</sub>MoS<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>S, beim Kochen der Lsg. tritt sofort Zers. ein; unter Entw. von H<sub>2</sub>S scheidet sich S und MoS<sub>3</sub> ab.

KRÜSS.

β) HMoS<sub>6</sub>. *Hexasulfomolybdänsäure*. Konstitutionsformel S<sub>6</sub>Mo<sup>VI</sup>S.S.S.H. — NH<sub>4</sub>MoS<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (s. S. 925) wird mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. k. wss. HCl digeriert (die schwarzen Nadeln bleiben scheinbar unverändert). Es wird dann mit W. und nach dem Trocknen auf Thon mit CS<sub>2</sub> gewaschen (Ausschluß von A.) und 48 Stunden über KOH getrocknet. — Schwarze Nadeln. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 55).

		KRÜSS (Mittel)	β)	Berechnet	K. A. HOFMANN Gefunden		
Mo	37.21	37.10	Mo	33.2	33.4	33.1	34.8
S	62.02	62.10	S	66.4	66.7		
H	0.77	0.89					
H <sub>2</sub> MoS <sub>5</sub>	100.00	100.09					

γ) *Persulfomolybdate*. — Pulvrig, selten kristallinisch, bald rot, bald rotgelb. Bei stärkerem Erhitzen zers. Nur die Alkalisalze sind wasserlöslich, zwar kaum in k., aber in h. W. mit tief roter Farbe, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen; diese Lsgg. scheiden mit stärkeren Säuren unter Entw. von H<sub>2</sub>S MoS<sub>4</sub> ab. BERZELIUS. — Die Persulfomolybdate von BERZELIUS erwiesen sich als Gemische dieser mit Sulfo- und Oxysulfomolybdaten. KRÜSS. S. ferner bei α) und β) sowie bei den einzelnen Salzen.

**C. Molybdän, Schwefel und Sauerstoff.** a) *Molybdänsulfate*. α) *Basisch*. — 1. Man bringt zu wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> überschüssiges Mo(OH)<sub>3</sub>. — 2. Man zers. β) durch W. — 3. Man fügt zu der sauren Lsg. von γ) NH<sub>3</sub>. — Graubraun, aufgequollen, unl. in Wasser. BERZELIUS.

β) *Neutral(?)*. — Man reibt das trockne Mo(OH)<sub>3</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Pechschwarz, zähe. W. zers. in zurückbleibendes α) und sich lösendes γ). BERZELIUS.

γ) *Sauer*. — Durch Zersetzen von β) mit W. oder durch Auflösen von Mo(OH)<sub>3</sub> in wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Die fast schwarze Lsg. hinterläßt beim Abdampfen eine schwarze zähe nicht kristallinische M. Diese verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen, unter Entw. von SO<sub>3</sub>, erst in b), dann in eine blaue Verb. Die Lsg. von γ) wird im Gemische mit mehr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Stehen purpurfarben. BERZELIUS.

b) *Molybdändioxydsulfat*. — Man löst Mo in h. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder unter Zusatz von HNO<sub>3</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; oder löst Mo(OH)<sub>3</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; oder erhitzt HCl-saures MoO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Trocken schwarz; färbt sich beim Abdampfen bei zu starker Wärme hellblau; l. in W. mit roter Farbe. BERZELIUS.

c) Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2SO<sub>3</sub>. — Man leitet H<sub>2</sub>S in die sd. Lsg. von 1 T. MoO<sub>3</sub> in 6 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Olivgrüne Nadeln. Zieht an der Luft W. an. Gibt beim Erhitzen für sich MoO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>; mit NaCl: MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und MoO<sub>2</sub>, bei weiterem durch Einw. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Löst sich in k. W. erst nach längerer

Zeit, beim Kochen in einigen Stunden. Die bei Luftabschluß dargestellte wss. Lsg. ist braun. Sie färbt sich an der Luft erst grün, dann blau, schließlich entsteht blaues Molybdänoxid. Sie wird durch Oxydationsmittel (wie  $\text{HNO}_3$ , Chromsäure,  $\text{KMnO}_4$  u. a.) unter B. von Molybdänsäure entfärbt. Mit l. Baryumsalzen findet Umsetzung statt. BAILHACHE (*Compt. rend.* **132**, 475; *C.-B.* **1901** I, 774).

	BAILHACHE	
$\text{Mo}_2\text{O}_5$	62.963	62.42
$2\text{SO}_3$	37.037	37.50
$\text{Mo}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3$	100.00	99.92

d) *Molybdänymolybdänschwefelsäure*.  $2\text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, 7\text{SO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. s. bei e,  $\alpha$ ). — Feine schwarze Kristalle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist durch Baryumsalze nicht nachweisbar. PÉCHARD (*Compt. rend.* **132**, 628; *C.-B.* **1901** I, 816).

e) *Molybdänschwefelsäuren*.  $\alpha$ ) *Verschiedene*. — Durch Kochen von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit überschüssiger Molybdänsäure erhält man eine trübe milchige Fl., die beim Erkalten gelatiniert und hellgelbe Flocken absetzt, die sich wenig in W., nicht in A. lösen, durch letzteren jedoch grün gefärbt werden. — Die Lsg. von nicht überschüssiger Molybdänsäure in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist hellgelb und trocknet zu einer zitronengelben kristallinen, an der Luft zerfließenden, jedoch nur zum Teil in W. l. M. ein. BERZELIUS. — Versetzt man eine k. Lsg. von Molybdänsäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kleinen Anteilen mit A., so entsteht eine allmählich immer intensiver werdende blaue Färbung, die durch halbstündiges Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad noch zunimmt. Wird die erkaltete Fl. unter Vermeidung einer Temp.-Erhöhung mit W. verd. und mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, so scheiden sich unter Entfärbung der Fl. schnell blaue Kristalle ab, die aus einem Gemisch von blauen hexagonalen Blättchen und dunkelblauen Prismen bestehen (s. bei  $5\text{NH}_3, \text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, \text{SO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ , S. 928 und bei  $3\text{NH}_3, \text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, \text{SO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ , S. 928). Läßt man die Reduktion durch A. bei  $100^\circ$  weiter gehen, so erhält man Lsgg., die in der Kälte durch  $\text{NH}_3$  sofort zers. werden. Bleibt nach der Red. durch A. die Lsg. bei gewöhnlicher Temp. an der Luft stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit  $2\text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, 7\text{SO}_3, x\text{H}_2\text{O}$  (s. unter d)) ab. PÉCHARD.

β)  $\text{MoO}_3, \text{SO}_3$ . — 1. Beim Abdampfen der Lsg. von Molybdänsäure in mäßig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden farblose glänzende Kristalle abgeschieden. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 14). Es konnten keine Kristalle erhalten werden. ANDERSON (*Ber. J. B.* **22**, (1843) 161). — 2. Man sättigt sd. h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter beständigem Umrühren mit Molybdänsäure in kleinen Portionen und läßt erkalten. Die Kristalle werden schnell mit A. und Ae. gewaschen. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108). — Kleine glänzende Kristalle, anscheinend sechsseitige Säulen. MUTHMANN. — Zersetzt sich leicht beim Erhitzen unter Entweichen von  $\text{SO}_3$ . — Zerfließt an der Luft (stark, MUTHMANN) und färbt sich (durch Staub) blau. Die wss. Lsg. trocknet in der Luftleere hornartig ein. SCHULTZ-SELLACK. Sil. in W. Die Lsg. färbt sich beim Erwärmen mit Mo sofort intensiv blau. MUTHMANN. Fumarin färbt sich damit zunächst violett, dann dunkelgrün. REICHWALD (*Pharm. Z. Russl.* **28**; *J. B.* **1889**, 2011).

γ)  $\text{MoO}_3, 3\text{SO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man zers. Baryummolybdat durch überschüssige verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verdunstet die Lsg. (welche nach ULLIK l. Molybdänsäure enthält). — Kristalle. ANDERSON. Diese Verb. konnte SCHULTZ-SELLACK [nach ANDERSON'S Weise?] nicht erhalten.

SCHULTZ-SELLACK				γ)		ANDERSON	
$\text{MoO}_2$	β)			$\text{MoO}_3$	144	34.29	32.8
$\text{SO}_4$	128	57.14	55.83	$3\text{SO}_3$	240	57.14	57.3
	96	42.86	43.87	$2\text{H}_2\text{O}$	36	8.57	9.9
$\text{MoO}_3, \text{SO}_3$	224	100.00	99.70	$\text{MoO}_3, 3\text{SO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	420	100.00	100.0

**D. Molybdän, Schwefel und Stickstoff.** a) *Ammoniumsulfomolybdate.*

α)  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . *Normales.* — 1. Man sättigt wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  und dampft ab. — 2. Man löst Molybdänsäure in  $\text{NH}_4\text{HS}$  und dampft das frei gewordene  $\text{NH}_3$  ab. — 3. Man löst frisch gefälltes  $\text{MoS}_3$  in  $\text{NH}_4\text{HS}$ . — Versetzt man eine dieser Fl. mit A., so fällt die Verb. als zinnoberrotes Pulver nieder oder kristallisiert beim Erkalten in zinnoberroten Schuppen. BERZELIUS. — 4. 5 g  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 15 ccm W. werden mit 50 ccm  $\text{NH}_3$ , D. 0.94, versetzt. Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  färbt sich die Lsg. anfangs gelb, später tief rot; nach einer halben Stunde fällt plötzlich die Verb. aus. Trocknen wie bei β). — Besonders schöne Kristalle werden erhalten durch Unterbrechung des Einleitens von  $\text{H}_2\text{S}$ , sobald die Verb. sich auszuschcheiden beginnt und wenige Tage Stehenlassen. — Blutrote glänzende Kristalle mit grünem Flächenschimmer bis zu einer Länge von 2 cm. KRÜSS (*Ann.* **225**, (1884) 1). Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.7846:1:0.5692$ . Dünne Tafeln von  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $q\{120\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{011\}$ ;  $a\{100\}$  meist vertikal fein gestreift,  $\{110\}$ :  $(100) = 38^\circ 7'$ ;  $\{011\}$ :  $\{0\bar{1}1\} = 59^\circ 18'$ ;  $\{120\}$ :  $(100) = 57^\circ 29'$ ;  $\{111\}$ :  $(100) = 57^\circ 44'$ . HAUSHOFER (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 379). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 662). S. a. VATER (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 392). Wird nach einiger Zeit matt, dunkelviolet. KRÜSS. Färbt sich an der Luft dunkelbraun. BERZELIUS. Zers. sich bei  $100^\circ$  unter teilweisem Verlust von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . KRÜSS. Sil. in W., swl. in A. Die wss. Lsg. verliert bei freiwilligem Verdunsten Ammoniumsulfid und setzt zwar am Rande einige Kristalle ab, welche das Licht mit grüner Farbe reflektieren, trocknet aber größtenteils zu einer schwarzgrauen amorphen, in W. (schwierig in A.) l. M. ein. BERZELIUS.

		KRÜSS (Mittel)
$\text{NH}_4$	13.85	13.74
Mo	36.92	37.02
S	49.23	49.14
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	100.00	99.90

β)  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_5$ . *Ammoniumpersulfomolybdat.* — Man digeriert noch feuchtes  $\text{MoS}_4$  mit Ammoniumsulfid, das überschüssiges  $\text{NH}_3$  enthält.  $\text{NH}_3$  soll die Löslichkeit der Verb. in der Fl. vermindern. — Gelbes Pulver. Wird beim Trocknen an der Luft, wahrscheinlich durch Verlust von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , dunkelrot. Löst sich wenig mit gelber Farbe in k. W., reichlicher in h., nicht in wss.  $\text{NH}_3$ . BERZELIUS.

γ)  $\text{NH}_4\text{MoS}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Ammoniumhexasulfomolybdat.* — Man löst 20 g  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 260 ccm W., fügt 20 ccm  $7\frac{1}{10}$  ig.  $\text{NH}_3$  zu, erhält durch vierstündiges Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  eine Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , die man sogleich in 300 ccm Ammoniumpolysulfidlösung (erhalten durch Sättigen von 150 ccm  $7\frac{1}{10}$  ig.  $\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Zugeben von weiteren 150 ccm  $\text{NH}_3$ , Sättigen mit Schwefelblumen und Filtrieren) filtriert und filtriert nach acht Tagen die schwarzen Nadeln ab. Das Filtrat scheidet bei längerem Stehen oder besser auf vorsichtigen Zusatz von  $\frac{1}{5}$  Vol. A. weitere Mengen der Verb. ab. Zur Reinigung wäscht man mit dem 50-fachen Gew. reinen W. von  $15^\circ$ , bis u. Mk. die Abwesenheit der roten Prismen des  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  erkannt ist, dann mit A., Ae,  $\text{CS}_2$ , wieder mit A. und Ae. und trocknet über KOH. — Rabenschwarze völlig undurchsichtige glänzende mkr. Prismen, die oft zwitterförmig zusammengelagert sind. Wasser löst wenig mit gelbbrauner Farbe, auch  $96\frac{0}{10}$  ig. A. löst etwas, doch erhält man aus diesen Lsgg. amorphe Zersetzungsprodukte. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 55).

	Berechnet	HOFMANN Gefunden		
NH <sub>3</sub>	5.4	5.4		
Mo	29.6	29.6	28.9	28.7
S	59.2	59.9	59.7	60.0
Verlust bei 100° mit PbO	5.5	6.2		
N	4.3	4.1	4.3	

δ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. *Ammoniumdisulfomolybdat*. — Konz. Lsgg. von Ammoniummolybdat geben mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S bei niedriger Temp. bald schön goldgelbe Nadeln. DEBRAY (*Compt. rend.* **46**, 1102; *J. B.* **1858**, 158). — 1. Beim Übersättigen einer stark ammoniakalischen, zugleich viel NH<sub>4</sub>Cl enthaltenden Lsg. von Ammoniummolybdat mit H<sub>2</sub>S bildeten sich einmal kleine hochrote Prismen, während die Fl. dunkel rotbraun wurde. Sie wurden mit NH<sub>3</sub> gewaschen und neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. BODENSTAB (*J. prakt. Chem.* **78**, 186; *J. B.* **1859**, 163). — 2. Man leitet H<sub>2</sub>S in die auf etwa 6° abgekühlte Lsg. von 5 g 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O in 15 ccm W., die mit 25 ccm NH<sub>3</sub>, D. 0.96, versetzt ist. Die nach 15 bis 20 Minuten ausfallenden Nadeln werden zuerst mit k. W. und dann mit A. gewaschen und in der Luftleere getrocknet. KRÜSS. — Goldgelbe mkr. Kristalle von monoklinem Habitus, nach HAUSHOFER von prismatischem oder tafelförmigem Bau. KRÜSS. H reduziert allmählich und kontinuierlich bis zu Mo. Molybdänoxydisulfid kann so nicht gewonnen werden. KRÜSS u. SOLEREDER (*Ber.* **19**, (1886) 2729). — Zl. in W. mit goldgelber Farbe, wl. in A., unl. in Ae. und CS<sub>2</sub>. Bei längerem Liegen an der Luft färben sich die Kristalle rotgelb; ebenso beginnen ihre Lsgg. bei längerem Stehen sich unter Abscheidung lachsfarbener Flocken zu zersetzen. KRÜSS. Wl. in k., ll. mit rotbrauner Farbe in sd. W., unl. in gesättigter wss. Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl, unl. in absolutem A. Die wss. Lsg. zersetzt sich beim Kochen und scheidet dann beim Erkalten ein gelbes Pulver ab. BODENSTAB. HCl fällt MoS<sub>3</sub>, jedoch ohne Entw. von H<sub>2</sub>S. Das rötliche Filtrat gibt mit NH<sub>3</sub> und KOH braune Ndd., im Überschuß unl.; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> färbt es grau, ohne merklichen Nd. Diese Lsg. scheint daher MoO<sub>2</sub> zu enthalten. Die wss. Lsg. scheidet mit A. schwarzbraune Kristalle ab, aber bleibt braunrot gefärbt. BODENSTAB. Einw. von k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Kristalle sowie Ndd. mit Salzen wie beim Kaliumsalz. KRÜSS.

	Ber. von KRÜSS	BODENSTAB	KRÜSS (Mittel)
NH <sub>4</sub>	15.78	16.09	15.68
Mo	42.11	41.79	42.13
O	14.04		
S	28.07	28.59	27.95
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	100.00		

ε) NH<sub>4</sub>HM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. *Primäres Ammoniumpyrodisulfomolybdat*. — 1. Man versetzt eine konz. Lsg. von 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O bei etwa 90° unter Schütteln tropfenweise mit NH<sub>4</sub>HS, filtriert den nach einiger Zeit entstehenden rotgelben Nd., der auf Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl beim Erkalten der Fl. sich zu Flocken zusammenballt, ab, wäscht mit k. W. bis zur Entfernung des NH<sub>4</sub>Cl, dann mit A. und CS<sub>2</sub>, trocknet bei 40°, pulvert die rotbraune M. und zieht nochmals mit CS<sub>2</sub> aus. — 2. Bildet sich auch, wenn man Ammoniummolybdatlösung mit wenig H<sub>2</sub>S versetzt und einige Zeit stehen läßt. — Feucht braungelb. Bei Luftzutritt erhitzt, zersetzt es sich. Beim Kochen mit Wasser entwickelt es H<sub>2</sub>S. Etwas l. in W. mit gelber Farbe, unl. in A., Ae., CS<sub>2</sub>. Verd. NaOH löst beim Erwärmen zu einer rötlichgelben Fl., die beim Erkalten (besonders auf Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl) viel Natriumpyrodisulfomolybdat absetzt. Verd. KOH gibt nur Spuren der K-Verb. Konz. KOH oder NaOH entzieht

beim Erhitzen S völlig und hinterläßt ein olivengrünes Molybdänoxid, das vollständig die Eigenschaften des von BERZELIUS (*Pogg.* 82, (1851) 331) beschriebenen  $2\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (S. 893) zeigt. Durch  $\text{NH}_3$  scheint Zers. nach folgender Gleichung einzutreten:  $\text{NH}_4\text{HMoO}_2\text{O}_4\text{S}_3 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2 + \text{MoO}_2\text{S}$ . Durch überschüssiges Ammoniumsulfid entsteht eine dunkelrote Lsg., die nach einigem Stehen Kristalle von normalem Ammoniumsulfomolybdat absetzt:  $\text{NH}_4\text{HMoO}_2\text{O}_4\text{S}_3 + 5(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + 7\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Konz.  $\text{HNO}_3$  oxydiert stürmisch, w. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst zu einer goldgelben Fl., die sich unter Entw. von  $\text{SO}_2$  nach einiger Zeit grün und dann hellgelb färbt. KRÜSS (*Ann.* 225, (1884) 1).

Bei 100° in N getrocknet		KRÜSS (Mittel)
$\text{NH}_4$	4.86	4.78
Mo	51.75	51.64
S	25.87	25.93
$\text{H}_2\text{O}$	2.41	2.69
O	15.11	14.96
$\text{NH}_4\text{HMoO}_2\text{O}_4\text{S}_3$	100.00	100.00

b) *Ammoniummolybdänsulfite*. α)  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine mäßig konz. Lsg. von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (oder  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), bis Absorption nicht mehr stattfindet. — Oktaedrische Kristalle. Wl. in k. W., ll. in w. W. Gibt beim Auflösen bedeutende Mengen  $\text{SO}_2$  ab, Umkristallisation daher nur unter Zusatz eines Überschusses von  $\text{SO}_2$  möglich. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 176). — S. a. Verb. β).

			ROSENHEIM (Mittel)
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	106	10.22	10.44
$8\text{MoO}_3$	576	75.48	75.18
$2\text{SO}_2$	128	8.37	8.71
$5\text{H}_2\text{O}$	90	5.93	5.67
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	900	100.00	100.00

β)  $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 3\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — In eine w. Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdates von mittlerer Konz. wird  $\text{SO}_2$  eingeleitet, das rasch absorbiert wird, bis die Fl., die anfangs farblos ist, dann schwach gelb und blau und stark sauer wird, stark nach  $\text{SO}_2$  riecht. — Kleine farblose Kristalle. Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp. und riecht daher nach einiger Zeit nach  $\text{SO}_2$ . Verliert beim Erhitzen auf  $440^\circ$   $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und hinterläßt  $\text{MoO}_3$ . Wl. in W.; bereits beim Erwärmen der Lsg. beginnt Zers. PÉCHARD (*Compt. rend.* 116, 1441; *C.-B.* 1893 II, 357).

			PÉCHARD	
$4(\text{NH}_4)_2\text{O}$	208	10.7	10.5	10.9
$10\text{MoO}_3$	1440	73.9	74	73.7
$3\text{SO}_2$	192	9.8	10	10.1
$6\text{H}_2\text{O}$	108	5.6	5.4	9.9
$4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 3\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1948	100.0	99.9	10

γ)  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — Eine sehr konz. mit  $\text{SO}_2$  stark übersättigte Lsg. von Natriumparamolybdat wird mit einer kalt gesättigten Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, worauf die ganze M. erstarrt. Die M. wird schnell abgesaugt und mit k. W., A. und Ae. gewaschen. (Zur Analyse sofort zu verwenden.) — Weiße lange Nadeln. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 180).

	Berechnet	ROSENHEIM Gefunden (Mittel)
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.90	8.87
$\text{MoO}_3$	61.84	61.80
$\text{SO}_2$	10.96	10.97

c) *Ammoniummolybdänylmolybdänsulfate*.  $\alpha$ )  $3\text{NH}_3 \cdot \text{MoO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Darst. s. bei Molybdänschwefelsäure, S. 924. Entsteht ausschließlich, wenn die saure Fl. genau gegen Lackmus neutralisiert wird. — Dunkelblaue Prismen. Sll. in W., swl. in Ammoniumsalz-Lsgg. Sehr beständig gegen Alkalien und Alkalikarbonate. Wird durch KOH und  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temp. erst im Laufe einiger Tage, schnell dagegen beim Erhitzen auf  $80^\circ$  zers. Ein Teil des  $\text{NH}_3$  läßt sich durch K ersetzen. Geht, in wss. Lsg. mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  behandelt, in  $\beta$ ) über. Wird nur durch ganz konz.  $\text{HNO}_3$  in der Kälte, durch verd.  $\text{HNO}_3$  erst beim Kochen entfärbt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist durch Ba-Salze nicht nachweisbar. PÉCHARD.

		PÉCHARD		
$3\text{NH}_3$	3.52	3.8	3.6	
$\text{MoO}_2$	8.83	8.9	9.3	8.5
$7\text{MoO}_3$	70.56	71.5	70.3	
$\text{SO}_3$	5.52	6.1	5.9	6.8
$\text{H}_2\text{O}$	11.57			
$3\text{NH}_3 \cdot \text{MoO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		100.00		

$\beta$ )  $5\text{NH}_3 \cdot \text{MoO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Darst. s. bei Molybdänschwefelsäure, S. 924. — 2. Durch Behandeln von  $\alpha$ ) in wss. Lsg. mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ . — Blaue hexagonale Blättchen. Eigenschaften wie bei  $\alpha$ ). PÉCHARD.

		PÉCHARD		
$5\text{NH}_3$	5.78	5.6	5.8	
$\text{MoO}_2$	8.83	8.8	8.5	8.9
$7\text{MoO}_3$	70.56	71.2	69.6	71.4
$\text{SO}_3$	5.52	5.6	6.1	
$\text{H}_2\text{O}$	9.31			
$5\text{NH}_3 \cdot \text{MoO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		100.00		

d) *Ammoniummolybdänsulfate*.  $\alpha$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie das Kaliumsalz. WEINLAND u. KÜHL (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 259).

	Berechnet	WEINLAND u. KÜHL Gefunden		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	10.37	10.25	9.95	9.69
$\text{MoO}_3$	58.54	58.8	58.89	
$\text{SO}_3$	16.26	16.16	16.65	17.02

$\alpha^2$ ) *Mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie das Kaliumsalz. WEINLAND u. KÜHL.

	Berechnet	WEINLAND u. KÜHL Gefunden		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.94	8.40	9.48	9.15
$\text{MoO}_3$	49.48	50.14	49.64	49.25
$\text{SO}_3$	13.75	13.92	13.54	13.85
				13.68

$\beta$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Eine Lsg. von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird mit so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, daß auf 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  5 bis 8 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommen. — Farblose zu Warzen vereinigte Nadeln. WEINLAND u. KÜHL.

	Berechnet	WEINLAND u. KÜHL Gefunden (Mittel)	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.84	7.18	
$\text{MoO}_3$	37.9	37.85	
$\text{SO}_3$	31.58	31.49	

## Molybdän und Selen.

**A. Molybdänselenid.**  $\text{MoSe}_3$ . — Wss. saures Ammoniummolybdat färbt sich, mit  $\text{H}_2\text{Se}$  gesättigt, dunkelbraun. Säuren fallen dann braunes  $\text{MoSe}_3$ , jedoch immer durch eine schmutzig blaugraue Verb. verunreinigt. UELSMANN (*Ann.* **116**, 125; *J. B.* **1860**, 92).

**B. Ammoniummolybdänselenite.** a)  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{SeO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus 8 T. Ammoniummolybdat und 1 T.  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Vgl. b). — Weißes kristallinisches Pulver. PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

b)  $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 3\text{SeO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus w. Lsg. von 4 T. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats und 1 T.  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  beim Abkühlen. — Lange zu seidenartigen Büscheln vereinigte Nadeln. Gibt beim Erwärmen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{SeO}_2$ . Viel leichter l. in h. W. als in k. W.; unl. in A., der es in Nadeln fällt.  $\text{HCl}$  fällt aus der k. Lsg. einen gelblichen gelatinösen Nd., der aus einem sauren Ammoniummolybdänselenit besteht. PÉCHARD.

PÉCHARD					
$4(\text{NH}_4)_2\text{O}$	208	10.13	10.2		9.92
$10\text{MoO}_3$	1440	70.14	70.3	70.2	69.8
$3\text{SeO}_2$	333	16.22	16.0	16.3	16.2
$4\text{H}_2\text{O}$	72	3.51	3.5		
$4(\text{NH}_4)_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 3\text{SeO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	2053	100.00	100.0		

## Molybdän und Fluor.

**A. Molybdänfluoride.** a)  $\text{MoFl}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . *Wasserhaltiges Molybdäntrifluorid* (?). — Die schön purpurrote Lsg. von  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  in wss.  $\text{HFl}$  trocknet bei mäßiger Wärme zu purpurottem Firnis ein, der bei stärkerer Hitze braun wird und sich dann nicht mehr völlig in W. löst. BERZELIUS.

b)  $\text{MoFl}_4, x\text{H}_2\text{O}$ . *Wasserhaltiges Molybdäntetrafluorid* (?). — Die Lsg. des  $\text{Mo}(\text{OH})_4$  in wss.  $\text{HFl}$  ist rot, bei viel überschüssiger Säure fast farblos. Nach gelindem Verdunsten, wobei sie, falls kein Säureüberschuß vorhanden ist, leicht blau wird, hinterläßt sie einen schwarzen kristallinischen Rückstand (von  $\text{MoFl}_4$ ?), der sich wieder völlig mit roter Farbe in W. löst, aber bei etwas stärkerem Erhitzen Säure verliert und dann beim Auflösen in W.  $\text{Mo}(\text{OH})_4$  hinterläßt. BERZELIUS.

c)  $\text{MoFl}_6$ . *Molybdänhexafluorid.*  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Bildet sich aus  $\text{MoCl}_5$  und wasserfreier  $\text{HFl}$ , sowie aus  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{SbFl}_5$  und Br. — Darst. der reinen Verb. aus fein zerriebenem Mo und elementarem Fl; die unter starker Erwärmung verlaufende Rk. wird durch zeitweises Erhitzen auf  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  unterstützt. Elementares Fl (nach MOISSAN durch Elektrolyse von wasserfreier  $\text{HFl}$  bei  $-30^\circ$  bis  $-40^\circ$  gewonnen) tritt sofort in ein etwa 40 cm langes Pt-Rohr, in dem fein zerriebenes Mo (auf aluminothermischem Weg bereitet) verteilt ist. Die am anderen Ende des Rohres befindliche Glasvorlage ist auf  $-70^\circ$  abgekühlt. Die Dichtung geschieht durch Siegelack. Das Kondensat in der Vorlage wird zur Reinigung unter Vorsichtsmaßregeln in der Luftleere destilliert. — Unterhalb des F.  $+17^\circ$  schneeweiße weichkristallinische Masse; bildet geschmolzen eine farblose Fl.;  $Kp_{760} +35^\circ$ . Mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  erfolgt äußerst heftige Rk. Das gebildete braune Pulver läßt sich durch Erhitzen vollständig verflüchtigen, färbt sich an feuchter Luft blau, löst sich in W. fast völlig zu einer Fl., die angesäuert  $\text{KMnO}_4$  nicht entfärbt. Cl,  $\text{SO}_2$  und Luft verhalten sich indifferent. Wird überaus leicht zu einem blauen Fluorid reduziert; es genügt der in der Luft enthaltene Staub, um den an und für sich farblosen Dampf intensiv blau zu färben, wie auch jede organische Materie, die mit dem Gas in Berührung kommt, sich blau färbt. Rk. erfolgt auch mit  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  und mit organischen Stoffen. Mit  $\text{AsCl}_3$  erhält man schwache Erwärmung, Gelbfärbung und Ausscheidung gelber Kristalle; nach einiger Zeit wird die Fl. dunkelrotbraun, wohl (wie auch bei  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_3$ ) infolge B. von  $\text{MoCl}_5$ . Organische Stoffe (wie Paraffin, Watte, Fließpapier,

tierische Haut und andere) wirken reduzierend und färben sich indigoblau. Den Dämpfen ausgesetzte Metalle, namentlich Fe, Pb und Cu, laufen blau an, Metalloide reagieren ebenfalls; nur Au und Pt sind beständig. J wird braun, S orange, P schwach blau; über B lagerte dicker weißer Dampf. Auf den genannten Stoffen schlägt sich ein Reduktions-Produkt nieder, das an feuchter Luft zu einer tief blauen schmierigen M. zerfließt. Löst sich farblos in viel W.; Feuchtigkeit und wenig W. zers. zu blauen Molybdänoxyden unter Wärme-Entw.;  $\text{KMnO}_4$  wird durch die wss. Lsg. nicht entfärbt. Wird von Alkalien und wss.  $\text{NH}_3$  absorbiert. Bildet mit Alkalifluoriden Doppel-Verbb. RUFF u. EISNER (*Ber.* 40, 2926; *C.-B.* 1907 II, 443); RUFF (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 1217).

		RUFF u. EISNER	
Mo	45.71	46.09	46.32
Fl	54.29	54.18	54.18
$\text{MoFl}_6$	100.00	100.27	100.50

β) *Wasserhaltig*(?). — Molybdänsäure löst sich leicht und reichlich in wss. HFl. Die farblose, sauer und unangenehm metallisch schmeckende Lsg. liefert beim Abdampfen einen gelblichen Sirup, der nichts Kristallinisches zeigt, sich in der Wärme durch hineinfallenden organischen Staub grünlich oder bläulich färbt, und sich nach dem Eintrocknen nur unvollkommen in W. löst, indem eine Verb. von Molybdänsäure mit wenig HFl oder Molybdänoxyfluorid zurückbleibt, zwar etwas l. in reinem W., aber daraus durch die erstere saure Fl. fällbar. BERZELIUS.

**B. Molybdänoxyfluoride.** a)  $\text{MoOFl}_4$ . *Molybdänoxytetrafluorid*. — Entsteht bei Einw. von Fl auf O-haltiges Mo. — In einer durch Kältemischung gekühlten Pt-Retorte, die  $\text{MoOCl}_4$  enthält, kondensiert man wasserfreie HFl, erwärmt schließlich auf  $+30^\circ$  und treibt nach beendeter Rk. im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bade ( $230^\circ$ ) über. — Bei gewöhnlicher Temp. fest, weiß, sehr hygroskopisch. Färbt sich an der Luft blau und zerfließt. D.<sup>20</sup> 3.001. Sintert bei  $96^\circ$ ; F.  $97^\circ$  bis  $98^\circ$ ; Kp. etwa  $180^\circ$ . Bildet mit W. unter Zischen eine farblose Lsg., ähnlich mit A. Beim Verdampfen der wss. Lsg. hinterbleibt  $\text{MoO}_3$ . L. in Ae. und Chloroform unter Gas-Entw. mit hellgrüner bzw. gelber Farbe. Swl. in Bzl. und  $\text{CS}_2$ , unl. in Toluol. Die organischen Lsgg. hinterlassen beim Verdampfen blaue schmierige Massen. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt HFl und gibt eine farblose Lsg. Liefert mit  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SCl}_2$  und mit Pyridin unter Erwärmen und zuweilen teilweiser Umsetzung braune Lösungen. RUFF u. EISNER.

		RUFF u. EISNER	
Berechnet		Gefunden	
Mo	51.06	50.74	
Fl	40.43	40.11	40.79

b)  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2$ . *Molybdändioxydifluorid*. — 1. Molybdänsäure zers. Metallfluoride (bei Ggw. und bei Abschluß von Luft) (z. B.  $\text{PbFl}_2$  und Kryolith, RUFF u. EISNER) unter B. von  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2$ . SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 442). — 2. Aus  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und wasserfreier HFl, ähnlich wie bei a). Durch Sublimation erhält man neben b) ein Prod. der annähernden Zus.  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . RUFF u. EISNER. — Völlig unkristallinisches weißes Sublimat mit schwachem Stich ins Bläuliche. Verdampft bei gelindem Erhitzen. Gibt an feuchter Luft HFl und Molybdänsäure. SCHULZE. Kristallinisch. D.<sup>19</sup> 3.494. Bei  $265^\circ$  beginnt eine bei  $271^\circ$  lebhaft werdende Sublimation. Sehr hygroskopisch. L. in W. (farblos, bei sehr wenig W. vorübergehend blau), A. und Methylalkohol; swl. in Ae., Chloroform,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ; unl. in Toluol. Aus der Lsg. in Pyridin scheidet sich beim Erkalten eine weiße mikrokristallinische Substanz ab. L. in  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{PCl}_3$ ; beim Erwärmen dieser Lsgg. erfolgt Rk. unter Gasent-

wicklung. Verbraucht kein  $\text{KMnO}_4$  (sechswertiges Mo). RUFF u. EISNER. — Gef. 58.85, 57.83, 58.50, 57.00, 56.88, 57.13% Mo (ber. 57.83.) SCHULZE. Gef. 57.64% Mo, 23.14 Fl (ber. 57.83, 22.89). RUFF u. EISNER.

c)  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Fl}_4$ . — Aus gasförmigem HFl und Molybdänsäure. Einzelheiten im Original! — Rote flache nadelähnliche Kristalle. Flüchtig. Zerfließlich. Zers. sich allmählich unter B. eines „blauen Molybdänoxyds“. Greift Glas an. Unl. oder fast unl. in W.; l. in HFl zu einer farblosen Fl. — Gef. im Mittel 60.69% Mo (ber. 60.76). SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 236).

d) *Fluoroxymolybdate*. — Die *normalen Salze* bilden sich beim Auflösen der normalen Molybdate in HFl. Sie sind häufig l. in W. und kristallisierbar. In ihnen zeigt sich  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2$  häufig isomorph, nicht nur mit  $\text{WO}_2\text{Fl}_2$ , sondern auch mit  $\text{TaOFl}_3$ ,  $\text{NbOFl}_3$ ,  $\text{TiFl}_4$ ,  $\text{SnFl}_4$ . Sie sind gewöhnlich luftbeständig. Viele verlieren bei vorsichtigem Glühen an der Luft Fluor völlig und hinterlassen Molybdate. Andere verlieren beim Rösten zugleich fast sämtliches Mo und hinterlassen Metalloxyd. — Es gibt auch *saure Salze*, besonders der Alkalimetalle mit 2 Mol. Alkalifluorid auf 2 Mol.  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2$ . Bilden sich beim Auflösen der neutralen Fluoroxymolybdate oder der sauren Molybdate in HFl. Sie werden an der Luft unter Verlust von HFl undurchsichtig. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* **30**, (1855) 240). — S. a. bei BERZELIUS.

### C. Molybdän, Fluor und Stickstoff. C<sup>1</sup>. Ammoniummolybdänfluoride.

a)  $\text{NH}_4\text{MoFl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Setzt man zur roten reduzierten Lsg. von  $\text{KMoFl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in HCl Ammoniumfluorid, so fällt ein violetter Nd. aus. Aus dem Filtrat kann b) erhalten werden. — Etwas leichter l. als das Kaliumsalz; wird unter W. hydrolysiert. ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

b)  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{Fl}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Das noch intensiv violette Filtrat von a) liefert bei längerem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  große blauviolette Kristallblätter. — Ist in wss. Lsg. stark hydrolysiert. ROSENHEIM u. BRAUN.

	a)	ROSENHEIM u. BRAUN		b)	ROSENHEIM u. BRAUN	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
$\text{NH}_4$	8.7	9.2	9.0	11.9	12.2	12.6
Mo	46.2	46.2	46.5	42.4	42.4	42.5

### C<sup>2</sup>. Ammoniummolybdänoxyfluoride. a) Ammoniumfluoroxymolybdate.

a)  $5\text{NH}_4\text{Fl}_3\text{MoOFl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Hexagonales Ammoniumfluoroxymolybdat*. — Durch Lösen von  $\beta$ ) in h. HFl, Konzentrieren und Erkaltenlassen. Kristallisiert stets zusammen mit Verb. b,  $\beta$ ). — Himmelblaue nadelförmige u. Mk. hexagonale Kriställchen. Wird durch W. zersetzt und wirkt reduzierend. MAURO (*Gazz. chim. ital.* **19**, 179; *C.-B.* **1889 I**, 835).

			MAURO (Mittel)
$5\text{NH}_4$	90	12.67	12.80
$3\text{Mo}$	288	40.56	40.93
30	48	6.78	
14Fl	266	37.46	35.80
$\text{H}_2\text{O}$	18	2.53	
<hr/>			
$5\text{NH}_4\text{Fl}_3\text{MoOFl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	710	100.00	
$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$		20.83	20.51

$\beta$ )  $2\text{NH}_4\text{Fl}_3\text{MoOFl}_3$ . *Normales Ammoniumfluoroxymolybdat*. — l.  $\text{Mo}(\text{OH})_4$  wird in HFl gelöst, allmählich  $\text{NH}_3$  eingegossen, bis die dunkelgrüne Farbe der Lsg. in braunrot übergegangen ist, neue HFl bis zur Grünfärbung hinzugefügt, vorsichtig eingedampft und erkalten gelassen. —

2. Durch Elektrolyse einer Lsg. von Verb. b,  $\gamma$ ) oder von Verb. b,  $\delta$ ) in stark fluorwasserstoffsaurer Lsg. — Himmelblaue, bisweilen auch grüne, durchsichtige glasglänzende Tafeln. MAURO. Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0.4214 : 1 : 1.0200$ . Tafelige grüne Kristalle nach  $c\{001\}$  mit den Randflächen  $r\{101\}$ ,  $q\{012\}$ ,  $e\{011\}$ ; an blauen Kristallen traten noch auf  $v\{305\}$ ,  $n\{102\}$ ,  $t\{034\}$ ,  $s\{121\}$ .  $(001) : (011) = 45^\circ 34'$ ;  $(101) : (001) = 67^\circ 33'$ ;  $(011) : (101) = 74^\circ 30'$ ;  $(001) : (012) = 27^\circ 1'$ ;  $(121) : (010) = 52^\circ 5'$ ;  $(121) : (001) = 71^\circ 28'$ . Ebene der optischen Achsen  $\{100\}$ . SCACCHI (*Atti dei Linc.* [4] 4, (1887) 478); *Z. Kryst.* 18, (1891) 95). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 577).

			MAURO (Mittel)
2NH <sub>4</sub>	36	14.82	14.79
Mo	96	39.51	39.63
O	16	6.58	
5Fl	95	39.09	39.34
2NH <sub>4</sub> Fl, MoOFl <sub>3</sub>	243	100.00	

b) *Ammoniumfluoroxymolybdate*.  $\alpha$ ) NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>. *Monoammoniumfluoroxymolybdat*.  $\alpha^1$ ) *Wasserfrei*. — 1. Durch Auflösen von 5NH<sub>4</sub>Fl, 3MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in HFl und Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem Bleiexsikkator. MAURO (*Gazz. chim. ital.* 20, (1890) 109; *J. B.* 1889, 499). — 2. Durch Einw. von HFl auf 24MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 61H<sub>2</sub>O oder ihr Ammoniumsalz. — Kleine farblose quadratische Kristalle. ALOISI (*Gazz. chim. ital.* 24 I, 523; *Atti dei Linc.* [5] 3, 494; *J. B.* 1894, 652). Durchsichtige farblose schwach glasglänzende, bisweilen isolierte, gewöhnlich zu Krusten vereinigte Kristalle. MAURO. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.6302 : 1 : 1.4255$ ;  $\beta = 94^\circ 7'$ .  $o\{111\}$ , und  $\xi\{667\}$  bedingen bipyramidalen Habitus; immer vorhanden  $c\{001\}$ , untergeordnet  $m\{110\}$ ,  $x\{337\}$ ,  $\zeta\{337\}$ ,  $b\{010\}$ . Häufig Durchkreuzungszwillinge nach  $\{307\}$ .  $(110) : (\bar{1}10) = 64^\circ 18'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 58^\circ 31'$ ;  $(001) : (110) = 86^\circ 31'$ ;  $(001) : (111) = 66^\circ 27'$ ;  $(00\bar{1}) : (66\bar{7}) = 69^\circ 22'$ ;  $(111) : (66\bar{7}) = 76^\circ 44'$ ;  $(66\bar{7}) : (66\bar{7}) = 59^\circ 52'$ ;  $(001) : (337) = 46^\circ 54'$ ;  $(00\bar{1}) : (33\bar{7}) = 50^\circ 51'$ ;  $(337) : (33\bar{7}) = 45^\circ 49'$ ;  $(33\bar{7}) : (33\bar{7}) = 48^\circ 51'$ . Unvollkommen spaltbar nach  $c$ . SCACCHI. S. a. GROTH (a. a. O., 595). Wird an der Luft nach kurzer Zeit grünlich. MAURO.

	Berechnet von		MAURO		ALOISI	
	MAURO		MAURO		MAURO	ALOISI
NH <sub>4</sub>	18	8.87	9.11		8.94	8.98
Mo	96	47.29	47.34	46.69	47.96	47.38
2O	32	15.76				
3Fl	57	28.08	27.87	27.76		28.23
NH <sub>4</sub> Fl, MoO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub>	203	100.00				

$\alpha^2$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man behandelt 2NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oder saures Ammoniummolybdat mit HFl und läßt stehen. DELAFONTAINE. — Rhombische, oft sehr dünne Prismen. MARIIGNAC. Nach den Kristallformen identisch [auch sonst?] mit 3NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>. Das zwischen Papier wohl getrocknete Salz hält sich einige Zeit in verschlossenen Gefäßen, wird aber schließlich opak. Bei Luftabschluß schnell auf Rotglut erhitzt, verflüchtigt es sich größtenteils bis auf einen tief blauen oder braunen Rückstand von Molybdänoxyd. In W. löslicher als 2NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. — Enthält die der Formel entsprechende Menge Mo. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] 30, 250; *J. B.* 1867, 236).

$\beta$ ) 5NH<sub>4</sub>Fl, 3MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. *Hexagonales Ammoniumfluoroxymolybdat*. — Beim Auflösen von 2NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> oder von 2NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>3</sub> in HFl. — Spitze farblose glasglänzende, die Form sechsseitiger Prismen ohne Endfläche zeigende Kriställchen. Wird an der Luft bald undurchsichtig. Verliert bei 100° H<sub>2</sub>O nicht völlig, bei höherer Temp. entweichen daneben NH<sub>3</sub> und HFl. L. in W. mit saurer Rk. Die Lsg. entwickelt beim Erwärmen HFl. MAURO.

		MAURO		
5NH <sub>4</sub>	90	12.84	12.95	13.08
3Mo	288	41.08	41.03	40.99
6O	96	13.70		
11Fl	209	29.81	29.06	28.91
H <sub>2</sub> O	18	2.57	1.63	3.83
5NH <sub>4</sub> Fl, 3MoO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	701	100.00		

γ) 2NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>. *Normales Ammoniumfluoroxymolybdat*. γ<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — 1. Beim Verdunsten einer wss. mit HFl angesäuerten Lsg. von 2NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>3</sub>. MAURO (*Atti dei Linc.* [4] 4, 481; *Gazz. chim. ital.* 18, 120; *C.-B.* 1888, 1056; *J. B.* 1888, 605). — 2. In der Mutterlauge des Salzes 2NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>3</sub> (c) auf S. 934). ALOISI. — Durchsichtige farblose stark glasglänzende, an der Luft anlaufende rhombische Täfelchen oder Prismen, isomorph mit dem normalen Ammoniumfluoroxymolybdat und -fluoroxyniobat von MARIGNAC; isomorph mit 2NH<sub>4</sub>Fl, WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> und 2NH<sub>4</sub>Fl, MoOFl<sub>3</sub>. MAURO. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.4207 : 1 : 0.0164. Tafelig nach c{001} mit den Randflächen c{011}, r{101}, s{121}, seltener φ{2.9.21}; auch Prismen von e mit c, r, n, s als Endflächen. (001) : (101) = \*67°31'; (001) : (011) = \*45°28'; (101) : (011) = 74°27'; (101) : (121) = 37°52'; (011) : (011̄) = 89°4'; (121) : (001) = 72°26'; (121) : (121̄) = 35°8'; (2.9.21) : (001) = 26°14'; (2.9.21) : (2.9.21) = 46°0'. SCACCHI (*Atti dei Linc.* [4] 3, 331; *Ber.* 19, 537; *J. B.* 1886, 5). S. a. GROTH (a. a. O., 590). Bei 100° unverändert; verliert bei höherer Temp. NH<sub>4</sub>Fl und HFl, während MoO<sub>3</sub> zurückbleibt. Ll. in W., kristallisiert daraus beim Eindampfen in Tafeln. MAURO.

		MAURO	
2NH <sub>4</sub>	36	15.00	15.06
Mo	96	40.00	39.99
2O	32	13.33	
4Fl	76	31.67	31.02
2NH <sub>4</sub> Fl, MoO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub>	240	100.00	

Gef. 60.21% MoO<sub>3</sub> (ber. 60). ALOISI.

γ<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man versetzt 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O mit viel NH<sub>3</sub>, übersättigt schwach mit HFl [und dampft zum Kristallisieren ein]. — Sechseckige und achteckige Tafeln von etwa 1 mm Dicke, triklin, isomorph mit dem Kaliumsalz, auch mit diesem in der Ausbildung der Kristalle übereinstimmend. MARIGNAC. Wird beim Erhitzen in einer offenen Schale teigig und entwickelt reichlich W., Molybdänfluorid und HFl; der Rückstand ist blau und oxydiert sich bei Rotglut an der Luft zu Molybdänsäure. Gibt beim Erwärmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sämtliches Fl ab; der eingetrocknete Rückstand, mit NH<sub>3</sub> versetzt und schließlich schwach geglüht, liefert alles Mo als MoO<sub>3</sub>. Weit löslicher als das entsprechende Kaliumsalz. — Enthält die der Formel entsprechende Menge Mo. DELAFONTAINE.

δ) 3NH<sub>4</sub>Fl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>. *Triammoniumfluoroxymolybdat*. — Durch Verdampfen einer Lsg. von 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O in überschüssiger mit HFl angesäuerter Lsg. von NH<sub>4</sub>Fl. — Farblose durchsichtige und glasglänzende rhombische Prismen. MAURO. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.5452 : 1 : 0.8767. Dünnprismatisch nach m{110}; ferner a{100}, b{010}, q{011}. (110) : (100) = \*28°36'; (011) : (011̄) = \*82°29'; (110) : (011) = 71°36'. Spaltbar nach c{001}. SCACCHI. S. a. GROTH (a. a. O., 588). Hinterläßt beim Erhitzen MoO<sub>3</sub>. Ll. in W. mit saurer Rk. MAURO. Ist nach der Best. der mol. elektrischen Leitfähigkeit hydrolytisch gespalten. MIOLATI u. ALOISI (*Atti dei Linc.* [5] 6, 376; *J. B.* 1897, 714).

			MAURO
3NH <sub>4</sub>	54	19.49	19.42
Mo	96	34.66	34.85
2O	32	11.55	
5Fl	95	34.30	32.86
<hr/>			
3NH <sub>4</sub> Fl.MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub>	277	100.00	

ε) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O.NH<sub>4</sub>Fl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>. Oder 4NH<sub>4</sub>Fl.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>. *Oktadriscches Ammoniumfluoroxymolybdat*. — 1. Durch Verdunsten einer Lsg. von 2NH<sub>4</sub>Fl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> (s. S. 933) in NH<sub>3</sub> an der Luft oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. des 2NH<sub>4</sub>Fl.MoO<sub>3</sub> (s. c, α) in Ammoniak, sowie aus den Mutterlaugen dieses Salzes, zusammen mit Ammoniumdimolybdat ab. — Kristallform wie die des entsprechenden Doppelsalzes der Wolframsäure (s. S. 753). Bis 100° unverändert, bei höherer Temp. hinterbleibt MoO<sub>3</sub>. L. in W.; scheidet sich beim Verdampfen der Lsg. wieder unverändert ab. MAURO.

			MAURO
3NH <sub>4</sub>	54	21.18	21.00
Mo	96	37.65	37.45
3O	48	18.82	
3Fl	57	22.35	21.09
<hr/>			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O.NH <sub>4</sub> Fl.MoO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub>	255	100.00	

c) *Ammoniumfluoroxymolybdate*. α) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>Fl<sub>2</sub>. Bzw. 2NH<sub>4</sub>Fl.MoO<sub>3</sub>. — Scheidet sich beim Versetzen der Lsg. von 3NH<sub>4</sub>Fl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> (s. S. 933) mit NH<sub>3</sub> als mikrokristallinischer weißer Nd. ab. Um meßbare Kristalle zu erlangen, löst man die Verb. in einer h. ammoniakalischen Lsg. von NH<sub>4</sub>Fl und läßt an der Luft oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. Daneben Verb. b, s) in geringer Menge. MAURO. — Durchsichtige schwach gelbliche glas- bis diamantglänzende rektanguläre Tafelchen mit zwei rhombischen Zonen; meist derartige Zwillingungsverwachsung, daß anscheinend hexagonale Prismen resultieren. MAURO. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.5746 : 1 : 0.6771. Kombination eines pseudohexagonalen Prismas von m{110} u. b{010}, am Ende q{011}, c{001}. Häufig Zwillinge und Drillinge nach m. (110) : (1̄10) = \*59°46'; (011) : (010) = \*55°54'; (011) : (110) = 73°47'. SCACCHI (*Atti dei Linc.* 4, [4] (1887) 478). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 594). Weißes in W. unl. Pulver. ALOISI. Beim Lösen in W. tritt Zers. ein. Bleibt beim Erhitzen auf 100° unverändert, bei höherer Temp. B. von MoO<sub>3</sub> unter Entweichen weißer Dämpfe. MAURO.

			MAURO		ALOISI	
			Kristall. Pulver	Kristalle		
2NH <sub>4</sub>	36	16.51	15.95	16.34	} 65.79	65.7
Mo	96	44.04	44.17	44.26		
3O	48	22.02				
2Fl	38	17.43	17.44	16.58		
<hr/>						
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub>	218	100.00				

β) 3NH<sub>4</sub>Fl.MoO<sub>3</sub>Fl<sub>2</sub>. *Triammoniumfluoroxymolybdat*. — Eine sehr konz. Lsg. von gewöhnlichem gut gereinigtem Ammoniummolybdat in HFl von mäßiger Konz. wird mit 4%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verdünnt, mit NH<sub>4</sub>Fl (etwa der doppelten wie für Mo:3NH<sub>4</sub> berechneten Menge) versetzt und auf nicht kochendem Wasserbad unter zeitweiligem Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verdampft, bis beim Erkalten auf dem Platinspatel Spuren von Kristallisation sichtbar sind; dann filtriert und stehen gelassen. — Gelbe fast nadelförmige stark glänzende zerbrechliche Prismen und auch fast tafelförmige Kristalle; beides gestreifte Prismen. An der Luft leicht trübe. Wird über 100° weiß und hinterläßt beim fortgesetzten Erhitzen im Luftbad weißes MoO<sub>3</sub>. Sl. in W. Die tiefdunkelgelben Lsgg. zersetzen sich

(im Pt-Gefäß) langsam unter Entw. von O; mit überschüssigem Ammoniumfluorid entsteht, unter geringer Entfärbung, ein weißer Nd. von  $2\text{NH}_4\text{Fl.MoO}_3$ . PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51).

			PICCINI (Mittel)
$3\text{NH}_4$	54	18.44	18.57
Mo	96	32.76	32.81
2O	32	10.92	
O	16	5.46	5.05
5Fl	95	32.42	32.88
<hr/>			
$3\text{NH}_4\text{Fl.MoO}_3\text{Fl}_2$	293	100.00	
MoO <sub>3</sub>		49.17	49.29

### Molybdän und Chlor.

**A. Molybdänchloride.** — Werden durch Mg beim Glühen bis zu Mo reduziert. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, 218; *J. B.* **1892**, 507).

a)  $\text{MoCl}_3$ . *Molybdändichlorid*. Bzw.  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Schon von SVANBERG u. STRUVE und von KEYSER (*Bidrag till Kännedom om Molybden*, Upsala **1851**, 17) beobachtet, aber nicht genauer untersucht, von BLOMSTRAND zuerst erkannt. — 1. Man erhitzt  $\text{MoCl}_3$  in trockenem  $\text{CO}_2$ , BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 96).  $6\text{MoCl}_3 = \text{Mo}_3\text{Cl}_6 + 3\text{MoCl}_4$ . Daneben entstehendes  $\text{MoCl}_4$  verflüchtigt sich. LIECHTI u. KEMPE (*Ann.* **170**, (1873) 351). Es ist möglichst reines  $\text{MoCl}_3$  anzuwenden, Luftzutritt und Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden. Bei zu schwacher Hitze bleibt unverändertes  $\text{MoCl}_3$  beigemengt, bei zu starker bleibt ein grauer, von  $\alpha$ ) fast ganz freier Rückstand. BLOMSTRAND. Daher erhitzt BLOMSTRAND im LIEBIG'schen Verbrennungsofen ohne Anfachen der Kohlen. LIECHTI u. KEMPE erhitzen im GLASER'schen Ofen zum schwachen Rotglühen und wenden einen langsamen Strom von trockenem  $\text{CO}_2$  an, nach BUNSEN aus Kreide und fast konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugt; sie verteilen das  $\text{MoCl}_3$  in mehrere Porzellanschiffchen und erhalten immer in dem ersten ein unreines Prod., das vielleicht von Spuren Luft in dem  $\text{CO}_2$  veranlaßt wird, aber durch schwaches Erwärmen mit mäßig verd.  $\text{HNO}_3$  leicht und vollständig zu reinigen ist. — 2. Beim Erhitzen von Mo mit  $\text{HgCl}_2$ . Die Einw. ist selbst bei wiederholter Behandlung nicht vollständig; es entsteht gleichzeitig  $\text{MoCl}_3$ . BLOMSTRAND. — 3. Bei mäßigem Erhitzen von Mo in einem Strom von mit  $\text{CO}_2$  stark verd. Cl in geringer Menge. BLOMSTRAND. — 4. Als Nebenprodukt bei Darst. von  $\text{MoCl}_5$  in geringer Menge. BLOMSTRAND.

Amorph, matt gelb, BLOMSTRAND, nach dem Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  schwefelgelb. LIECHTI u. KEMPE. Luftbeständig, sehr schwer flüchtig. KEYSER. BLOMSTRAND. Beim Erhitzen an der Luft gibt es weißes wolliges Sublimat, während schwarzes Oxyd zurückbleibt, das sich schließlich als  $\text{MoO}_3$  verflüchtigt. Hinterläßt beim Glühen in H Metall. LIECHTI u. KEMPE. Unl. in Wasser, KEYSER, BLOMSTRAND; l. in A. und Ae. ohne Veränderung. LIECHTI u. KEMPE. Wasserstoffsäuren lösen leicht und vollständig, auch heiße konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . BLOMSTRAND.  $\text{HNO}_3$  löst nur Spuren,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [auch verd.?] sehr leicht mit gelber Farbe.  $\text{NH}_3$  löst anfangs, verwandelt aber beim Kochen in ein braunes stickstoffhaltiges Pulver. LIECHTI u. KEMPE. KOH und NaOH lösen mit gelber Farbe. Beim Kochen mit sehr konz. KOH oder NaOH scheidet sich schwarzes  $\text{Mo(OH)}_2$  ab. Die gelbe alkal. Lsg. scheidet bei langsamem Anziehen von  $\text{CO}_2$  aus der Luft kristallinisches, beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  oder bei Zusatz von Essigsäure amorphes  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  ab. BLOMSTRAND.

Mol.-Gew. Gef. 513, 526 (ber. für  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  501, für  $\text{MoCl}_3$  167). Wird eine Lsg. in 96 %ig. A. elektrolysiert, so scheidet sich an der Kathode unter Entw. von H reines  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  ab, anodisch bildet sich Aldehyd

und Chloräthyl. Mit BLOMSTRAND ist demnach ein Radikal  $\text{Mo}_3\text{Cl}_4$  anzunehmen. MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 2009). — Wirkt als dreifaches Mol. und liefert die Verb.  $2\text{KCl}, 3\text{MoCl}_2$ . WERNER (*Z. anorg. Chem.* **9**, 382; *J. B.* 1895, 710).

		BLOMSTRAND		LIECHTI u. KEMPE		
3Mo	288	57.48		57.38	57.31	57.43
6Cl	213	42.52	40.12	42.42	42.46	42.21
$\text{Mo}_3\text{Cl}_6$	501	100.00		99.80	99.77	99.64

Das von BLOMSTRAND untersuchte Präparat schien Spuren O zu enthalten. Die aus der alkal. Lsg. nach dem Übersättigen mit  $\text{HNO}_3$  durch Silbersalz gefällte Menge Cl betrug 13.07 %.

β)  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Beim Stehen der Lsg. von α) in mäßig verd. HCl in dünnen lichtgelben Schuppen. — Unl. in Wasser. BLOMSTRAND.

γ)  $2\text{Mo}_3\text{Cl}_6, 9\text{H}_2\text{O}$ . — Die Lsg. von α) in h. HCl setzt beim Erkalten lange glänzende Nadeln ab, die in W. unl. (vgl. δ)) sind, an dasselbe aber etwas HCl abgeben. Behandelt man wiederholt mit h. W., so wird der Rückstand immer brauner, zuletzt dunkelbraun unter stetigem Verlust von HCl. Neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet (vgl. δ)), verlieren die Nadeln bei  $100^\circ \frac{2}{3}$  des W. und HCl, bei  $130^\circ$  geht unter einem Gewichtsverlust von 12 % bis 13 % viel Cl als HCl fort und es hinterbleibt α) (mit Oxyd oder Oxychlorid verunreinigt), das aus HCl wieder kristallisiert. In  $\text{CO}_2$  verliert die Verb. bei  $150^\circ$  etwa 14 % W. und HCl, nahe bei Glühhitze ist der Verlust nicht stärker. LIECHTI u. KEMPE.

Neben $\text{H}_2\text{SO}_4$		LIECHTI u. KEMPE			LIECHTI u. KEMPE				
6Mo	576	49.48	49.39	49.43	50.83	49.93	49.10	49.55	49.13
12Cl	426	36.60		35.20	38.62		36.61	38.17	36.10
$9\text{H}_2\text{O}$	162	13.92							
$2\text{Mo}_3\text{Cl}_6, 9\text{H}_2\text{O}$	1164	100.00							

Die Substanz schien etwas freie HCl zu enthalten. Bei der zweiten Analyse entstand durch Trocknen bei höherer Temp. Verlust von HCl. LIECHTI u. KEMPE. Die Beobachtungen BLOMSTRANDS und LIECHTI u. KEMPES lassen sich schwer vereinigen. JÖRGENSEN.

δ)  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Abdampfen der noch warmen Lsg. von α) in HCl auf dem Wasserbade. — Schön lichtgelbe feine Nadeln oder bei langsamerem Verdunsten der konz. Lsg. dünne bis zolllange Prismen. L. in W., A. und Ae. Die Lsg. in wenig W. gesteht oft deutlich kristallinisch durch B. von β). Bei mehr W. und besonders beim Erwärmen der sich trübenden Lsg. wird die Fällung durch sich abscheidendes  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  mehr oder weniger amorph. Größere Kristalle werden (wenigstens wenn sie an trockner Luft ihren Glanz einzubüßen beginnen) kaum vollständig gelöst, sondern sogleich unter starkem Aufschwellen in Schuppen von β) verwandelt. BLOMSTRAND.

Wahrscheinlich lufttrocken		BLOMSTRAND	
3Mo	288	47.27	45.51
6Cl	213	35.00	
$6\text{H}_2\text{O}$	108	17.73	18.17
$\text{Mo}_3\text{Cl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$	609	100.00	

b)  $\text{MoCl}_5$ . *Molybdäntrichlorid*. — Von BERZELIUS als Dichlorid beschrieben, von BLOMSTRAND zuerst erkannt. — α) *Wasserfrei*. 1. Man leitet den Dampf von  $\text{MoCl}_5$  über erhitztes Molybdän. BERZELIUS. So kaum homogen zu erhalten. BLOMSTRAND. — 2. Man erhitzt von Oxychloriden freies  $\text{MoCl}_5$  in trockenem und luftfreiem  $\text{CO}_2$ , indem man den Dampf durch einen sehr stark erhitzten Teil des Rohrs treibt, wobei sich b) als dicke oft kristallinische Kruste fast unmittelbar hinter der Flamme absetzt. Etwas Mo an der erhitzten Stelle erleichtert die Einw. sehr. BLOMSTRAND. —

3. Man erhitzt  $\text{MoCl}_5$  (in trockenem H, BLOMSTRAND) schwach auf  $250^\circ$ . LIECHTI u. KEMPE. BLOMSTRAND. Bei starker Hitze mischt sich leicht etwas a) und c) bei. Zweckmäßig führt man das  $\text{MoCl}_5$  gleich nach seiner Darst. in demselben Rohr in b) über und verteilt es so, daß etwas sich in der ersten Abteilung, die Hauptmenge in der zweiten findet; leitet dann trocknen H durch das Rohr und erhitzt dabei die zweite Abteilung nur bis zu anfangendem Verdampfen des  $\text{MoCl}_5$ . Dabei sublimiert etwas von letzterem in die dritte Abteilung, während der größere Teil als b) in der zweiten bleibt. Jetzt schreitet man zur Reduktion des in der dritten Abteilung befindlichen  $\text{MoCl}_5$  usw. Schließlich treibt man das in der ersten in trockenem  $\text{CO}_2$ -Strom über das noch nicht ganz reine  $\text{MoCl}_5$  hinweg. So wird letzteres ganz rein erhalten. LIECHTI u. KEMPE. — 4. Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in HCl mit Hg-Kathode und  $D_{\text{qdm}} = 1$  bis 2 Amp. entsteht eine Lsg. von b). CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] 12 II, 22, 67; *C.-B.* 1903 II, 652). — Über im wesentlichen (2), (3) und (4) gleichende Methoden s. ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 311).

Dunkelrot. BERZELIUS. Mehr oder minder dunkelkupferrot. Nach (1) hart, zusammengebacken, amorph, nach (2) halbkristallinisch, zuweilen eine aus Afterkristallen nach  $\text{MoCl}_5$  zusammengewebte Kruste; nach (3) dünne leicht abzuschälende Häutchen, BLOMSTRAND, oder dem roten P täuschend ähnlich. LIECHTI u. KEMPE. In einem lufthaltigen, in eine feine Spitze ausgezogenen Rohr sublimiert es als dunkelziegelrote verworren kristallinische M., jedoch bildet sich dabei leicht etwas  $\text{MoCl}_5$ . Gibt beim Glühen in luftleerem Raum ein dunkelgrünes in W. l. Sublimat, BERZELIUS, vielleicht von  $\text{MoCl}_5$ . BLOMSTRAND. Zers. sich bei schwachem Rotglühen in  $\text{CO}_2$  in a) und c). Luftbeständig, LIECHTI u. KEMPE; hält sich, getrocknet, einige Tage an der Luft, beginnt aber dann wieder, etwas HCl abzugeben und beim Eintragen in W. sich mit brauner Farbe teilweise zu lösen. ROSENHEIM u. BRAUN. Liefert beim Erhitzen an der Luft zuerst weißes wolliges Sublimat, dann wenig braunrote, schließlich prachtvoll dunkelblaue Dämpfe, während a) in unreinem Zustande zurückbleibt. LIECHTI u. KEMPE. Verhalten im Ammoniak-Strom s. besonders bei  $\text{Mo}_2(\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3$  (S. 943) und  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  (S. 910). ROSENHEIM u. BRAUN. — Löst sich nicht in W., BERZELIUS, wenn rein. ROSENHEIM u. BRAUN (s. oben). Beim Kochen mit W. wird es allmählich unter Bräunung der Fl. zersetzt. NaOH fällt dann aus der Lsg. braunes  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ . LIECHTI u. KEMPE. Alkalien zersetzen unter Abscheidung von reinem  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ , BERZELIUS;  $\text{NH}_3$  in der Kälte erst nach längerer Zeit, BLOMSTRAND, beim Erhitzen lebhaft unter Abscheidung eines braunschwarzen stickstoffhaltigen Pulvers. LIECHTI u. KEMPE. HCl löst nicht, BERZELIUS, selbst nicht beim Kochen, LIECHTI u. KEMPE, nicht ohne anhaltende Mitwirkung der Luft. BLOMSTRAND.  $\text{HNO}_3$  löst besonders beim Kochen leicht. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit schön blauer Farbe, die beim Erhitzen smaragdgrün wird. Setzt man der blauen Lsg. W. so vorsichtig zu, daß es sich mit der Lsg. nur langsam mischt, so wird die Berührungszone braungelb, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dann allmählich grün. LIECHTI u. KEMPE.

Ber. von

	ROSENHEIM u. BRAUN	BLOMSTRAND (Mittel)	LIECHTI u. KEMPE (Mittel)	ROSENHEIM u. BRAUN			
Mo	47.4		47.37	45.8	47.5	47.0	46.2
Cl	52.6	51.98	52.78	51.9	51.5	51.7	52.1
$\text{MoCl}_5$	100.0		100.15	97.7	99.0	98.7	98.3

β) Wasserhaltig. — Man sättigt HCl mit  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ . Die sehr dunkelbraune Lsg. hinterläßt beim Abdampfen eine schwarze, zuerst zähe, dann rissige M., die wieder größtenteils in W. l. ist, aber bei weiterem Trocknen in der Luftleere zu einem schwarzen pulvrigen in W. unl. Oxychlorid wird. BERZELIUS. BLOMSTRAND.

c)  $\text{MoCl}_4$ . Molybdäntetrachlorid. α) Wasserfrei. —  $\text{MoCl}_3$  zersetzt sich beim Erhitzen in einem langsamen  $\text{CO}_2$ -Strom [s. Verb. a)] in a) und c), welches

letztere als intensiv gelber Dampf vom  $\text{CO}_2$  sehr weit fortgerissen wird, daher das Ende des schwer schmelzbaren Rohrs in eine etwas weitere, sehr lange Röhre einzuschieben und mit Kautschuk zu verbinden ist. — Braunes undeutlich kristallinisches Pulver. Ebenso empfindlich gegen Luft wie d). Verändert sich selbst in trockenem  $\text{CO}_2$ . In einem mit solchem gefüllten zugeschmolzenen Rohr bildet es im Sonnenlichte wenig hellbraunes Sublimat, das beim Erhitzen braunrote Dämpfe ausstößt und einen weißen Körper hinterläßt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre gibt es, ohne zu schmelzen, braunrote Dämpfe, die sich zu leicht schmelzbarem dunklem Sublimate verdichten, und hinterläßt einen braunen nicht schmelzenden Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen blauen Dampf [vgl. b)] und ein gelblichweißes Sublimat (von a)?) bildet. Daher vielleicht:  $2\text{MoCl}_4 = \text{MoCl}_5 + \text{MoCl}_3$  und  $2\text{MoCl}_3 = \text{MoCl}_4 + \text{MoCl}_2$ . Beim Erhitzen im offenen Röhrechen entsteht durch Einw. von Feuchtigkeit und O der Luft ein gelblichweißes Sublimat, aus  $\text{MoO}_3$ ,  $2\text{HCl}$  (wollige Flocken) und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (Flitterchen) bestehend, während Cl und HCl entweichen. — Zischt beim Zusammenbringen mit wenig W. und löst sich auch in mehr W. nur teilweise mit brauner Farbe. A. und Ae. lösen nur teilweise, jener mit brauner, dieser mit rotbrauner Farbe. — Zischt mit konz. HCl und löst sich auch beim Kochen nur wenig. Löst sich unter Zischen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaugrün unter Entw. von HCl. Verdünnt mit W. färbt die Lsg. gelbbraun. Konz.  $\text{HNO}_3$  löst gelblich. LIECHTI u. KEMPE.

			LIECHTI u. KEMPE	
Mo	96	40.33	40.40	
4Cl	142	59.67	59.62	59.85
$\text{MoCl}_4$	238	100.00	100.02	

β) *Wasserhaltig.* — Man löst  $\text{Mo}(\text{OH})_4$  in HCl. — Sättigt man diese vollständig mit  $\text{Mo}(\text{OH})_4$ , so hinterläßt die Lsg. bei freiwilligem Verdunsten eine dunkle amorphe sich leicht bläuernde in W. ll. Masse. BERZELIUS.

d)  $\text{MoCl}_5$ . *Molybdänpentachlorid.* — Von BERZELIUS und BLOMSTRAND für  $\text{MoCl}_4$  gehalten, von DEBRAY zuerst erkannt. — 1. Bei gelindem Erhitzen (in der Kälte findet keine Einw. statt) von reinem Mo in trockenem luftfreiem Cl bildet sich, unter bald vorübergehender Feuererscheinung, ein sehr dunkelroter Dampf, der sich schnell zu einer schwarzgrauen Kristallmasse verdichtet. BERZELIUS. LIECHTI u. KEMPE bringen einige Porzellanschiffchen mit Mo in eine lange, 20 bis 25 mm weite, stellenweise federkiel dick ausgezogene Glasröhre, trocknen in trockenem HCl vollständig aus und erhitzen das Mo, solange wolliges Sublimat von  $\text{MoO}_3, 2\text{HCl}$  entsteht, das durch gelindes Erhitzen leicht zu entfernen ist. Nach dem Erkalten der mit HCl gefüllten Röhre leiten sie wenigstens eine Stunde trocknes Cl hindurch, erhitzen dann das Mo gelinde und treiben schließlich das dicht hinter dem Schiffchen sich absetzende  $\text{MoCl}_5$  durch mäßiges Erhitzen im Cl-Strome in die verschiedenen Abteilungen des Rohrs, die dann zugeschmolzen werden. DEBRAY destilliert im trockenem  $\text{CO}_2$ -Strome, um überschüssiges Cl zu entfernen. Beim Erhitzen von fein verteiltem, mit Zuckerkohle gemischtem Mo mit Chlor. SMITH u. BURR (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 577; *J. B.* **1894**, 650). — 2. Man erhitzt ein Gemenge von  $\text{MoO}_2$  und Kohle stark in trockenem luftfreiem Cl; bei schwächerer Hitze entstehen hauptsächlich Oxychloride. BLOMSTRAND. — 3. Man erhitzt  $\text{MoS}_2$  gelinde in trockenem luftfreiem Cl; das sich bildende Schwefelchlorid läßt sich sehr leicht entfernen. BLOMSTRAND. — Schwarzgraue metallglänzende dem J sehr ähnliche Kristalle. BERZELIUS. Zuweilen, z. B. beim Sublimieren in  $\text{CO}_2$ , sehr feine durchscheinende braune Nadeln. BLOMSTRAND. Rein schwarz. LIECHTI u. KEMPE. Die von DEBRAY beobachtete dunkelgrüne Farbe beruht nach LIECHTI u. KEMPE auf geringer Beimischung von BLOMSTRANDS grünem Oxychlorid (s. u.). — Schm. sehr leicht, BERZELIUS, bei  $194^\circ$ , DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, (1868) 732), und erstarrt beim Erkalten (strahlig, LIECHTI u. KEMPE) kristallinisch. BERZELIUS. Siedet bei  $268^\circ$ , DEBRAY, und

bildet einen tief dunkelroten Dampf. BERZELIUS; DEBRAY. DD. (bei 350°), 9.40 bis 9.53. DEBRAY. Vgl. a. RIETH (*Ber.* 3. (1870) 668). In Cl, LIECHTI u. KEMPE, und CO<sub>2</sub>, DEBRAY, unzersetzt sublimierbar. Starke Hitze bewirkt teilweises Zerfallen, wie es scheint, auch in Chlor. BLOMSTRAND. Beim Aufbewahren in lufthaltigen Gefäßen entsteht MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BERZELIUS; auch beim Erhitzen an der Luft. LIECHTI u. KEMPE. An feuchter Luft raucht es. BERZELIUS, wird sehr rasch blaugrün, LIECHTI u. KEMPE, und zerfließt zu einer schwarzen, dann blaugrünen, grüngelben, tief dunkelroten, rostfarbenen, schließlich gelben, BERZELIUS, allmählich zu einer braunen Fl. LIECHTI u. KEMPE. Die konz. Lsg. hält sich an der Luft ziemlich gut und hinterläßt beim Abdampfen [wasserhaltiges?] schwarzes MoCl<sub>5</sub>, die verd. färbt sich an der Luft durch Oxydation erst grün, dann blau. BERZELIUS. — L. in W. mit heftiger, bis zum Kochen gehender Wärme-Entw., BERZELIUS, jedoch ohne Gas-Entw., zu einer grünen oder blauen Fl. DEBRAY. Liefert mit wenig W. unter Zischen eine braune, mit mehr eine farblose Lsg. LIECHTI u. KEMPE. Wird beim Lösen in W. gespalten in MoCl<sub>4</sub> und MoO<sub>3</sub>. Die stark saure Lsg. gibt durch Oxydation an der Luft blaues Oxyd. GUICHARD (*Bull. soc. chim.* [3] 25, 188; *C.-B.* 1901 I, 665). Aus der Lsg. fällt NH<sub>3</sub> rostbraunes Mo(OH)<sub>4</sub>, das Filtrat enthält aber viel Molybdänsäure. DEBRAY. — Wenig abs. A. löst ohne Zischen zur prachtvoll dunkelgrünen, allmählich durch Wasseranziehung sich bräunenden Fl. Abs. Ae. löst ohne Zischen mit grüner Farbe. LIECHTI u. KEMPE. Bildet mit wasserfreier HFl ein bei gewöhnlicher Temp. gasförmiges Fluorid, das zugleich mit HCl entweicht und ähnliche Eigenschaften wie das Wolframhexafluorid besitzt. RUFF u. EISNER (*Ber.* 38, 747; *C.-B.* 1905 I, 859). HCl löst unter heftiger Entw. von Wärme und HCl-Gas mit smaragdgrüner Farbe. Letztere Lsg. wird durch W. dunkelbraun, dann orangerot und gelb. HNO<sub>3</sub> löst farblos, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit blaugrüner, allmählich braun und gelb werdender Farbe. LIECHTI u. KEMPE. — Vereintigt sich mit NH<sub>4</sub>Cl, nicht mit KCl oder NaCl. BERZELIUS.

	BLOMSTRAND		DEBRAY	LIECHTI u. KEMPE	
Mo	96	35.1	35 bis 35.2	35.25	35.06
5Cl	177.5	64.9	60.72	64.80	63.84
MoCl <sub>5</sub>	273.5	100.0		100.05	99.90

e) MoCl<sub>6</sub>. *Molybdänhexachlorid*. — Wurde von SMITH u. BURR (*J. Am. Chem. Soc.* 16, 577; *J. B.* 1894, 650) darzustellen versucht.

**B. Molybdän, Chlor und Sauerstoff.** B<sup>1</sup>) *Molybdänoxychloride*. a) Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>. — Beim Erhitzen von e) in H als Hauptprodukt neben metallischem Mo, MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und MoCl<sub>2</sub> nach 6MoOCl<sub>4</sub> + 5H<sub>2</sub> = 3Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub> + 10HCl. Der dunkelviolette nadelförmig kristallisierte Körper (Gemenge von Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub> und MoOCl<sub>4</sub>) wird mit W. behandelt, das MoCl<sub>4</sub> zers. — Braunrote nadelförmige Kristalle. Beim Erhitzen an der Luft leicht und ohne vorheriges Schmelzen flüchtig. Wl. in HCl; zl. in HNO<sub>3</sub> und Alkalien farblos. PÜTTBACH (*Ann.* 201, 123; *J. B.* 1880, 337).

	PÜTTBACH (Mittel)		
Mo	288	49.27	49.42
O	48	8.22	8.08
Cl	248.5	42.51	42.41
Mo <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	584.5	100.00	99.91

b) MoOCl<sub>3</sub>. *Grünes Molybdänoxychlorid*. Oder Mo<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>32</sub> (bzw. Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 2Mo<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub>). *Molybdänylchlorid*. — Nach KLASON (*Ber.* 34, 148; *C.-B.* 1901 I, 559) MoOCl<sub>3</sub>, nach BLOMSTRAND Mo<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>32</sub>, nach NORDENSKIÖLD (*Ber.* 34, (1901) 1572) ein

Mischkristall von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{MoCl}_5$ . — 1. Bei Einw. von Cl auf ein inniges Gemenge von  $\text{MoO}_2$  und C bei der mäßigen Hitze einer einfachen A.-Lampe. Anfangs bildet sich nur h,  $\alpha$ ), bei etwas stärkerer Hitze wird das Gas immer farbiger und setzt kristallinische Oxychloride ab, welche entfernt werden. Erst wenn das Gas eine Weile rein blutrot erschienen ist, und wenn beim Erkalten keine deutlichen Kristalle auftreten, wird das Prod., jedoch als noch unreines b), aufgefangen. Durch wiederholtes Sublimieren bei sehr gelinder Hitze trennt man es leicht von A, d), das eben so wie A, c) weniger flüchtig ist. Die zuerst entstehenden Oxychloride, besonders d) lassen sich, wenn sie einmal erzeugt sind, wegen fast gleicher Flüchtigkeit, schwierig entfernen. — 2. Beim Überleiten von Cl über nicht vollständig reduziertes, aber doch graues Mo, neben A, d). So am leichtesten rein erhalten. — Dunkelgrüne verworrene Kristallbüschel oder (bei stärkerer Hitze gebildet) lichtgrüne prächtig metallglänzende Schuppen. Schmilzt und verdampft schon unter  $100^\circ$ . Die geschmolzene und wieder erstarrte Verb. ist dem  $\text{PCl}_5$  sehr ähnlich, zeigt jedoch schönen grünen Metallschimmer. Kleinere Tropfen erstarren zu moosähnlichen Verzweigungen. Im zugeschmolzenen Rohr haltbar, außer im direkten Sonnenlicht, in dem dünne Schichten rötlich werden. Zerfließt schnell an der Luft mit blauer Farbe. Bei sehr allmählichem Luftzutritt sublimiert etwas h,  $\beta$ ), während das übrige zum blauen Sirup zerfließt. Der Dampf ist dunkelrotbraun. Bei gelinder Hitze läßt es sich auch in H sublimieren, bei stärkerer Hitze zers. es sich. — W. wirkt fast so heftig wie auf A, d). Dabei löst äußerst wenig W. vollständig mit grüner Farbe, ein einziges Tröpfchen Wasser im Überschuf färbt blau, mehr W. erzeugt einen starken blauen Nd., der durch  $\text{NH}_3$  rostgelb wird. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 71, (1857) 460). Über Einw. von Äthylamin auf Molybdänychlorid s. FLECK u. SMITH (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 351). — Die Isolation gelingt nicht. NORDENSKJÖLD. S. a. bei a), f) und B<sup>2</sup>, d).

## BLOMSTRAND

9Mo	864	40.60	39.47	38.95				
8O	128	53.38	53.77	52.06	54.85	55.49	53.81	54.60
32Cl	1136	6.02						
$\text{Mo}_9\text{O}_8\text{Cl}_{32}$	2128	100.00						

Die drei letzten Analysen, welche sich auf nach (2) dargestelltes und wahrscheinlich reineres Präparat beziehen, entsprechen besser der einfacheren Formel  $\text{MoOCl}_4$  (ber. 37.80% Mo, 55.91 Cl); mit dieser scheint jedoch die Zers. durch W. nicht vereinbar. JÖRGENSEN.

c)  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ . — 1. Darst. s. bei e). — 2. Kann entstehen aus einem Gemenge von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{MoOCl}_4$  unter Abscheidung von Cl im  $\text{CO}_2$ -Strom. — BRAUN. PÜTTBACH. S. bei e).

	PÜTTBACH (Mittel)		
Mo	192	50.26	50.07
O	48	12.57	12.53
Cl	142	37.17	37.39
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	382	100.00	99.99

d)  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_5$ . Bzw.  $\text{MoOCl}_3, \text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Braunes Oxychlorid. — Man erhitzt  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  in trockenem Cl, entfernt die anfangs entstehende Verb. h) und reinigt das sich später verdichtende farbige Prod. durch Sublimieren in H möglichst. — Äußerst langsam sublimiert, bildet es verhältnismäßig große dicke nach allen Richtungen gut ausgebildete durchscheinende braune bis dunkelschwarzbraune Kristalle (anscheinend rhombische Prismen mit den basischen und diagonalen Endflächen). Kleinere Tropfen erstarren deutlich kristallinisch und scharfwinklig. Schmilzt leicht. Der Dampf ist dunkelrotbraun. — Beim Erhitzen unter Luftzutritt wird leicht h,  $\beta$ ), später h,  $\alpha$ ) gebildet. — Zerfließt an feuchter

Luft zur blauen Fl. l. in W., anfangs rein weiß, dann zu einer grünen, schließlich blauen Fl. Viel Wasser erzeugt einen blauen Nd., jedoch weniger als bei b), der sich gegen  $\text{NH}_3$  dem aus b) entstandenen ähnlich verhält. BLOMSTRAND.

	BLOMSTRAND					
2Mo	192	45.98	45.39	45.66		46.09
3O	48	11.50				
5Cl	177.5	42.52		41.32	43.00	41.70
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_5$	417.5	100.00				

e)  $\text{MoOCl}_4$ . *Molybdänoxytetrachlorid*. — 1. Durch Einw. von  $\text{MoCl}_5$  auf  $\text{MoO}_3\text{Cl}_2$ . HÄSSELBARTH bei PÜTTBACH (*Ann.* 201, 123; *J. B.* 1880, 337). — 2. Man setzt entsprechende Mengen von Mo und von  $\text{MoO}_2$ , beide getrennt in geeignet ausgezogener Röhre, einem Chlorstrom aus. Das Glas berührt zuerst das Metall, das entstandene  $\text{MoCl}_5$  sublimiert man dann über das  $\text{MoO}_2$ , das seinerseits in  $\text{MoO}_3\text{Cl}_2$  übergeht, hinweg und erhält schließlich  $\text{MoOCl}_4$ . Nebenher bildet sich  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  als braunes leicht flüchtiges Sublimat. PÜTTBACH (*Ann.* 201, 123; *J. B.* 1880, 337). — Grünes (kristallinisches, HÄSSELBARTH) Sublimat; zieht an der Luft W. an und bedeckt sich mit einer roten Schicht. — Gef. 37.89% Mo, 56.28 Cl (ber. 37.79, 55.91). PÜTTBACH.

f)  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ . *Violettes Oxychlorid*. — 1. Bildet sich, jedoch nicht immer, gleichzeitig mit b) und ist wegen seiner Schwerflüchtigkeit leicht von gleichzeitig entstehenden Verbb. zu trennen. BLOMSTRAND. — 2. Beim Hin- und Hersublimieren von  $\text{MoOCl}_4$  im  $\text{CO}_2$ -Strom. PÜTTBACH. — Ausgezeichnet kristallinisch, auch die dünnsten Schichten zeigen bei Vergrößerung deutliche wohl ausgebildete dunkelviolette rubinrot durchscheinende Prismen. BLOMSTRAND. Glänzend, schwarzviolett, kristallisiert. In trockener Luft ziemlich beständig, überzieht sich erst nach längerer Zeit mit einer roten Schicht, nicht flüchtig. PÜTTBACH. Verflüchtigt sich schwer, ohne vorher zu schmelzen. Bei wiederholtem Sublimieren entstehen Rosetten von langen zinnoberroten Nadeln, vielleicht von unveränderter Zus. BLOMSTRAND. Geht beim Erhitzen an der Luft in  $\text{MoO}_3\text{Cl}_2$  über. PÜTTBACH. — Zerfließt anfangs (allmählich, PÜTTBACH) in feuchter Luft, wird dann unter Trübung weiß und trocknet zuletzt ein. W. löst anfangs unter sehr schwacher Wärme-Entw. und scheidet dann einen weißen Nd. ab, der sich in mehr W. zur farblosen, zuweilen bei Ggw. von  $\text{MoCl}_5$  bläulichen, Fl. leicht auflöst. BLOMSTRAND. Farblos l. in W. und Säuren. PÜTTBACH.

	Berechnet von PÜTTBACH		BLOMSTRAND			PÜTTBACH (Mittel)
Mo	192	42.38	42.33	41.35	42.36	42.46
O	48	10.60				10.45
Cl	213	47.02	48.89	47.19	48.09	47.08
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$	453	100.00				99.99

Die Formel  $\text{MoOCl}_3$  fordert 43.94% Mo und 48.74 Cl, scheint aber mit der Farblosigkeit der wss. Lsg. kaum vereinbar. JÖRGENSEN. — S. bei a) und B<sup>3</sup>.

g)  $\text{Mo}_3\text{O}_5\text{Cl}_8$ . — Entsteht beim stärkeren Erhitzen von  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$  in  $\text{CO}_2$  unter gleichzeitiger B. von e) und h). — Rote strahlenförmig gruppierte Nadeln, an der Luft beständig, unl. in  $\text{HCl}$  und k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l. in h.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_3$ . PÜTTBACH.

	PÜTTBACH (Mittel)		
Mo	288	44.17	44.28
O	80	12.27	12.64
Cl	284	43.56	43.08
$\text{Mo}_3\text{O}_5\text{Cl}_8$	652	100.00	100.00

h)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . *Weißgelbes Molybdänoxychlorid*.  $\alphaAmorph(?). — Früher für  $\text{MoCl}_6$  gehalten, von H. ROSE zuerst erkannt. — 1. Sublimiert beim Überleiten von trockenem Cl über erwärmtes trocknes (durch H aus  $\text{MoO}_3$  dargestelltes, H. ROSE)  $\text{MoO}_2$ . BERZELIUS. — 2. Man dampft Molybdänsäure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in einer Retorte ab, bis keine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehr entweicht, bringt NaCl hinzu und erhitzt bis zur Sublimation. Die so erhaltene Verb. ist bräunlich, auch mischt sich schließlich  $\text{MoCl}_3$  [oder d]) bei. Eine Lsg. von Molybdänsäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt bei der Dest. mit NaCl kein Oxychlorid, sondern zuerst HCl, dann  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die sehr wenig Molybdänsäure enthält. H. ROSE. — 3. Entsteht als letztes Oxydationsprodukt beim Erhitzen eines Molybdänchlorids oder -Oxychlorids bei Ggw. von O; an feuchter Luft zuweilen schon in der Kälte. BLOMSTRAND. — Gelbweiße zarte Kristallschuppen, BERZELIUS, schön glänzende Blätter, die auch bei starker Vergrößerung keine Kristallform erkennen lassen. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848, 75). Bildet bei schneller Sublimation dünne voluminöse Blätter; wenn es allmählich auf heißen Teilen der Röhre sich absetzt, unregelmäßige Fäden oder moosähnliche lange Verzweigungen, in jedem Falle gänzlich amorph. Bei Ggw. der kleinsten Menge von A,c) oder B<sup>1</sup>,d) braunrötlich. Von scharfem herbem bitterem und säuerlichem Geschmack. BLOMSTRAND. Verflüchtigt sich (leicht, BLOMSTRAND), ohne zu schmelzen, BERZELIUS; nur im zugeschmolzenen Rohr schm. es bei starker Hitze zu einer farblosen (oder bei Ggw. von Spuren von d) rosenroten) Flüssigkeit. BLOMSTRAND. — Sll. in W., BERZELIUS, zur farblosen (jedoch bei nicht ganz reiner Substanz opalisierenden, SVANBERG u. STRUVE), bei Ggw. der kleinsten Menge von f) oder d) bläulichen Flüssigkeit. BLOMSTRAND.  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_3 + 2\text{HCl}$ . — L. in Alkohol. BERZELIUS.$

			H. ROSE	SVANBERG u. STRUVE	BLOMSTRAND
Mo	96	48.24	48.22		48.00
2O	32	16.08			
2Cl	71	35.68	34.30	35.00	34.62
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	199	100.00			35.39

$\beta$ ) *Kristallinisch*. — Bildet sich 1. aus der braunen Verb. d) bei wiederholtem Sublimieren bei unvollkommenem Luftabschluß; 2. neben d) und  $\alpha$ ), wo diese Verb. beide auftreten. In beiden Fällen werden fast quadratische, sehr dünne durchscheinende Tafeln erhalten, von blasser, durch Spuren d) rötlicher Farbe. — Erhitzt man ein zufällig oder absichtlich dargestelltes Gemenge von d) und  $\alpha$ ) gelinde, bis alles Schmelzbare entfernt ist, und sublimiert den graubraunen Rückstand, so werden honiggelbe kaum durchscheinende größere und dickere Kristalle erhalten, die, wenn sie rein sind, bei nochmaligem Sublimieren in  $\alpha$ ) übergehen. BLOMSTRAND.

			BLOMSTRAND	
Mo	96	48.24		47.35
2O	32	16.08		
2Cl	71	35.68	35.52	35.57
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	199	100.00		

B<sup>2</sup>. *Molybdänhydroxychloride*. a)  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Wird aus der alkal. Lsg. von  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  (S. 935) durch Essigsäure gefällt. — Lichtgelb, amorph. Unl. in W. und in A., sll. in stärkeren Säuren, wenn es frisch gefällt und mit k. W. ausgewaschen ist. Nach dem Auswaschen mit w. W. ist es weniger l. in Säuren. Ist es durch Erhitzen der Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  als dichteres dunkler gelbes körniges Pulver gefällt, so löst es sich nicht in Säuren, auch nicht in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder rauchender  $\text{HNO}_3$ . BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 77, (1859) 100).

β) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Wird wie die Bromverb. aus Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, aber schwieriger kristallinisch erhalten, da es aus der alkal. Lsg. an der Luft oftmals schleimig amorph [als *α*?] niederfällt. — Die Kristalle sind ganz klein, lichtgelb, von starkem Glanz, besonders aus der ammoniakalischen Lsg. des Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> scheiden sie sich auch ohne Luftzutritt, zuweilen auch ohne Erwärmen, schön ausgebildet ab. BLOMSTRAND. — S. a. MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 2009).

b) MoO(OH)Cl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O. *Trichlormolybdänsäure.* — 1. Das frisch dargestellte wasserfreie MoO<sub>3</sub>·2HCl wird mit wenig rauchender HCl zu einem Brei angerührt; unter Erwärmung und Entw. von HCl erstarrt die M. kristallinisch. — 2. Eine Lsg. von MoO<sub>3</sub>·2HCl in rauchender HCl wird mit HCl-Gas gesättigt und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten gelassen. — 3. Die Abscheidung der Verb. wurde auch beobachtet aus Lsgg., die in der Absicht, ein Calcium- oder Magnesiumsalz darzustellen, mit dem betreffenden Chlorid versetzt waren. — 4. Gelegentlich aus Lsgg., die zwecks Darst. der sauren chlorierten Molybdate nur mit sehr wenig Alkalichlorid versetzt worden waren, neben solchen sauren Salzen. — Nach (1) Blättchen, nach (2) schwach grün gefärbte flache Prismen, nach (3) in größeren Kristallen. Sehr hygroskopisch, verwittert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verliert dabei aber auch HCl. L. in W. ohne Abscheidung von Molybdänsäure. Konstitutionsformel  $\text{Cl}_3 \text{Mo} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

	WEINLAND u. KNÖLL				
Mo	26.56	27.4	27.4	26.8	26.8
O	6.64				
Cl	29.42	28.4	29.2	29.0	28.4
H <sub>2</sub> O	37.38				37.0
MoO(OH)Cl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100.00				

c) MoO<sub>3</sub>·2HCl. — *Vielleicht:* MoO(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — Man leitet HCl-Gas bei 150° bis 200° über MoO<sub>3</sub>. DEBRAY (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1101). S. a. VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 47). — Weiß, kristallinisch, sehr flüchtig. Zers. sich beim Erhitzen in HCl und MoO<sub>3</sub> und läßt sich nur in HCl unzersetzt sublimieren. Sil. in W. Die wss. Lsg. hinterläßt beim Abdampfen amorphe Molybdänsäure. DEBRAY. S. a. SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1892) 256). — Über Mol.-Gew.- und DD.-Bestimmungen s. bei VANDENBERGHE. — Theoretisches zu (Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bei WERNER (*Z. anorg. Chem.* **9**, 382; *J. B.* **1895**, 710).

B<sup>3</sup>. *Molybdänoxychlorid-Chlorwasserstoffsäure.* MoOCl<sub>3</sub>·2HCl. — Entsteht in Lsg. beim Vers., Molybdänylchlorid (s. Verb. B<sup>1</sup>,b) und B<sup>1</sup>,f)) darzustellen. Will man HCl entfernen, so zerfällt es. Gibt mit Chlorhydraten aliphatischer Amine und mit Pyridin gut charakterisierte Derivate [s. unter Mo und C]. NORDENSKJÖLD (*Ber.* **34**, (1901) 1572). — S. a. Verb. B<sup>2</sup>,c).

C. *Molybdän, Chlor und Stickstoff.* C<sup>1</sup>. *Molybdänamidochloride.*  
a) Mo<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. — Durch Erhitzen von MoCl<sub>3</sub> in NH<sub>3</sub> bei 340°. NH<sub>4</sub>Cl wird durch W. entfernt. — Schwarz. Unl. in W. und in verd. Säuren. Entw. beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak. ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

	Lufttrocken	ROSENHEIM u. BRAUN		
Mo	55.4	55.0	54.6	54.8
N	12.1	11.7	11.8	11.6
H	1.7	2.1	2.0	2.2
Cl	30.7	30.9	31.2	31.0
Mo <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	99.9	99.7	99.6	99.9

b)  $\text{Mo}_2(\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3, 10\text{NH}_3$ . — Durch vieltägige Einw. von fl.  $\text{NH}_3$  auf unl.  $\text{MoCl}_3$  im Bombenrohr. Durch Auswaschen mit verflüchtigtem  $\text{NH}_3$  von beigemengtem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu befreien. — Braun. Entw. an der Luft sehr stark  $\text{NH}_3$ ; wird diese Entw. durch vorsichtiges gelindes Erwärmen befördert, so hinterbleibt a). ROSENHEIM u. BRAUN.

		ROSENHEIM u. BRAUN		
		36.1	36.6	36.9
Mo	37.2	42.6	42.8	
$\text{NH}_3$	42.2	20.8	20.5	20.9
Cl	20.6	99.5	99.9	
$\text{Mo}_2(\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3, 10\text{NH}_3$	100.0			

C<sup>2</sup>. *Ammoniummolybdänchloride*. a) Mit *Molybdändichlorid*.  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Mo}_3\text{Cl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Wie die Kaliumverbindung. — Enthält 44.37% Cl (ber. 44.1). BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 77, (1859) 108).

b) Mit *Molybdäntrichlorid*. a) Von nicht angegebener Zusammensetzung. — Dunkel, kristallisierbar. BERZELIUS.

β)  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{MoCl}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Aus der frisch bereiteten und konz. Lsg. von  $\text{MoCl}_3$  auf Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.5 g auf je 1 ccm mit 0.3 g Mo). — Ziegelrotes Pulver; sl. in W.; fast unl. in A. und Äther. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] 12 II, 22, 67; *C.-B.* 1903 II, 652).

	Berechnet	CHILESOTTI
		Gefunden (Mittel)
$\text{NH}_4$	11.04	11.17
Mo	29.33	29.26
Cl	54.14	54.15

c) Mit *Molybdäntetrachlorid*.  $2\text{NH}_4\text{Cl}, 3\text{MoCl}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Das wss. Gemisch von HCl-saurem Molybdändioxyd und von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liefert bei freiwilligem Verdunsten kleine braune luftbeständige Kristalle, BERZELIUS, wahrscheinlich nur braun gefärbte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Kristalle. BLOMSTRAND. Sättigt man HCl-saures Molybdändioxyd mit so viel  $\text{NH}_3$ , wie es ohne bleibende Fällung vertragen kann, so hinterbleibt bei freiwilligem Verdunsten eine schwarze kristallinische, in W. mit roter Farbe l. Masse. BERZELIUS. — 2. Sättigt man eine Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{MoCl}_5$  und läßt neben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten, so erscheinen zuerst braune  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Kristalle, schließlich kristallisieren aus der mehrmals filtrierten Fl. rein grüne Oktaeder von c). (Wo bleibt das 5. At. Cl? JÖRGENSEN.) An trockener Luft haltbar. Entw. beim Erhitzen im Röhrchen W.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , HCl, bei Luftzutritt auch wenig Molybdänoxychlorid, und hinterläßt schwarzes  $\text{MoO}_2$ . — Zerfließt an feuchter Luft bald zu einer schwarzen, bei Zusatz von mehr W. rostgelben Fl.  $\text{NH}_3$  fällt gelbrotes  $\text{Mo}(\text{OH})_2$  ohne Stich ins Blaue. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 71, (1857) 458).

BLOMSTRAND			
$2\text{NH}_4$	36	3.88	
$3\text{Mo}$	288	31.00	30.01
$14\text{Cl}$	497	53.49	53.45
$6\text{H}_2\text{O}$	108	11.63	
$2\text{NH}_4\text{Cl}, 3\text{MoCl}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	929	100.00	

C<sup>3</sup>. *Ammoniummolybdänoxychloride*. a)  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{MoOCl}_3$ , Bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ . — 1. Man löst Kaliummolybdänyloxalat und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in konz. HCl und läßt kristallisieren.  $\text{K}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_3\text{MoO}(\text{OH})_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HCl} = 2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{MoOCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — 2. Aus  $\text{Mo}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3$  in wss. Lsg. durch Versetzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Sättigen mit gasförmigem HCl. BAILHACHE (*Compt. rend.* 135, (1902) 862; *C.-B.* 1903 I, 16). — 3. Zu einer Lsg. von 200 g Ammoniummolybdät in 600 ccm reiner rauchender HCl wird auf jedes At. Mo 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{J}$  und 0.1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesetzt; im Sandbad wird J abdestilliert, wenn nötig unter zeitweiser Zugabe von neuer HCl, zuletzt wird die dunkelbraune Lsg. mit HCl

gesättigt, wobei sie grün wird und dann stehen gelassen zur Kristallisation. Die abgesaugten Kristalle werden mit rauchender HCl gewaschen und stark gepreßt.

Grasgrüne Oktaeder, luftbeständig, ll. in W. unter gelinder Wärmeentwicklung. Kann aus der gesättigten wss. Lsg. durch Einleiten von HCl wieder zur Kristallisation gebracht werden. Ist in wss. Lsg. vollständig hydrolysiert und in diesem Zustand leicht autoxydabel zu Molybdänblau. Die konz. blaue wss. Lsg. kann durch rauchende HCl wieder grün gemacht werden, wonach sie nicht mehr autoxydabel ist. Wird auch von A. zersetzt, wobei der größte Teil des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zurückbleibt. KLASON (*Ber.* **34**, 148; *C.-B.* **1901** I, 559).

b)  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{MoO}_2\text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{Mo}(\text{ONH}_4)_2\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . Diammoniumtetrachlormolybdat. — Aus Lsgg. des  $\text{MoO}_3, 2\text{HCl}$  in starker HCl, die mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigt ist. — Sehr gut kristallisierende länglich sechseitige Tafeln. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

		KLASON		WEINLAND u. KNÖLL	
a)	Berechnet	Gefunden	b)	Berechnet	Gefunden
N	8.61	8.52	N	8.21	8.2
H	2.46	2.54	Mo	28.07	28.9
Mo	29.49	29.14	Cl	41.46	40.6
Cl	54.53	54.21			

**D. Molybdän, Chlor und Schwefel.** a)  $\text{Mo}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ . — Durch Einw. einer Dampfatmosfera von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf Mo. [Näheres im Original!] — Rotbraun, luftbeständig. Unl. in W. und in Alkali. Konz.  $\text{HNO}_3$  löst nach einigem Stehen vollständig auf. SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 66).

		SMITH u. OBERHOLTZER	
		(Mittel)	
Mo	45.47	45.13	
S	24.25	24.45	
Cl	30.27	30.16	
$\text{Mo}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$	99.99	99.74	

b)  $\text{MoCl}_5, \text{N}_4\text{S}_4$ . — Durch Einw. von Stickstoffsulfid auf  $\text{MoCl}_5$ . Addition in trockenem Chloroform. — Dunkelbrauner Nd., der sich beim Abfiltrieren unter Zers. dunkelblau färbt. Wird an feuchter Luft zersetzt. — Gef. 11.91% N (ber. 12.24). DAVIS (*J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1575; *C.-B.* **1907** I, 223).

## Molybdän und Brom.

**A. Molybdänbromide.** a)  $\text{Mo}_3\text{Br}_6$ . Molybdändibromid.  $\alpha$ ) Wasserfrei. — 1.  $\text{MoBr}_3$  wird stark geglüht. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 436). — 2. Hat man Mo im Br-Dampf erhitzt, so findet sich a.  $\alpha$ ) in dem auch bei stärkster Hitze sich nicht verflüchtigenden Teile. Es wird zur Reinigung mit W. behandelt, wobei es zu feinem Pulver zerfällt, und durch Schlämmen von noch vorhandenem Mo geschieden. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 89; **82**, (1861) 437). Man erhält bei starker Hitze durch Br-Dampf, dem viel  $\text{CO}_2$  beigemischt ist, als Hauptprodukt  $\alpha$ ) und keine höheren Bromide, dagegen bei Luftgehalt des  $\text{CO}_2$  geringe Mengen mehrerer Oxybromide. ATTERBERG (*Några Bidrag till Kännedomen om Molybden*, Stockholm **1872**, 16). — Gelbrote zusammengebackene M., feuerbeständig, BLOMSTRAND, unschmelzbar, ATTERBERG. Unl. in W., in Säuren, selbst in sd.  $\text{HNO}_3$ . Konz. Alkalien zers. vollständig unter Abscheidung von schwarzem  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ . Verd. sd. Alkalien lösen sehr leicht zu einer gelben Fl., die neben Alkalibromid  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  enthält. BLOMSTRAND. Näheres siehe unten.

			BLOMSTRAND	ATTERBERG
3Mo	288	37.5	37.43	
6Br	480	62.5	61.70	61.40
Mo <sub>3</sub> Br <sub>6</sub>	768	100.0	99.13	

BLOMSTRAND's Substanz war geschlämmt, ATTERBERG's ausgelesen, aber nicht geschlämmt.

β) Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Wie Mo<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, 2Mo<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>J<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O (s. S. 953), nur unter Anwendung von HBr. BLOMSTRAND.

Neben H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			BLOMSTRAND
3Mo	288	35.04	37.28
6Br	480	58.39	58.90
3H <sub>2</sub> O	54	6.57	
Mo <sub>3</sub> Br <sub>6</sub> .3H <sub>2</sub> O	822	100.00	

b) MoBr<sub>3</sub>. *Molybdäntribromid*. — 1. Beim Überleiten von Br-Dampf über Mo oder über ein Gemenge von MoO<sub>2</sub> und C bei der Hitze einer einfachen A.-Lampe als Hauptprod. Nach Entfernung des anfangs entstehenden Oxybromids durch Sublimation setzt b) sich reichlich dicht neben der erhitzten Stelle ab, während das Mo sich schließlich in a, α) verwandelt. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 82, (1861) 435). — 2. Trockenes, durch trockenes Brom mit Bromdämpfen gesättigtes CO<sub>2</sub> streicht über Mo, das in einem Verbrennungsrohr gelinde erwärmt wird. ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 311). — Schwärzlich grüne (schwarze, ROSENHEIM u. BRAUN) zähe dicht verfilzte M. von haarfeinen langen Nadeln, welche zuletzt selbst weite Sublimationsröhren verstopfen. Kaum umsublimierbar wegen zu großer Schwerflüchtigkeit und der bei starker Glühhitze stattfindenden Zers. in a, α) und freies Br. — W. benetzt und zers. nicht. Unl. in W. Gasförmiges NH<sub>3</sub> führt selbst bei niedriger Temp. völlig in Mo über. ROSENHEIM u. BRAUN. Sd. HCl und k. verd. HNO<sub>3</sub> greifen nicht merklich an. Verd. Alkalien wirken langsam ein, beim Kochen scheidet sich unter vollständiger Zers. schwarzes Mo(OH)<sub>3</sub> ab. — Gef. 71.14% bzw. 72.26% Br (ber. 71.43). BLOMSTRAND.

c) MoBr<sub>4</sub>. *Molybdäntetrabromid*. — Bildet sich spärlich bei Darst. von b) und setzt sich in einzelnen Nadeln teils weiter von der erhitzten Stelle, teils bei sehr langsamem Br-Strom zwischen letzterer und dem Gaszleitungsrohr ab. — Rein schwarze glänzende Nadeln, schärfer als b). Schmelzbar und mit braunrotem Dampf flüchtig, wobei sehr leicht Zers. in b) und Br eintritt. Zerfließt schnell an der Luft zu einer schwarzen Fl. Gibt mit W. eine gelbbraune Lsg., aus der Alkalien rostbraunes Mo(OH)<sub>3</sub> fällen. BLOMSTRAND (a. a. O., 434).

**B. Molybdän, Brom und Sauerstoff.** — Nach ATTERBERG gibt es mehrere Oxybromide. — B<sup>1</sup>. *Molybdänoxybromide*. a) 2MoOBr, H<sub>2</sub>O. — In alkal. Lsg. von Mo<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> entsteht auf Zusatz von Ammoniummolybdat und Essigsäure ein dunkelrotgelber Nd., der bei 100° rotbraun wird. — Gef. (bei 100°) 47.79% Mo, 39.50 Br (ber. 47.76, 39.80). ATTERBERG.

b) Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>(?). — Entsteht bei der Einw. von gasförmigem HBr auf MoO<sub>3</sub>. [Einzelheiten im Original!] — Dem KMnO<sub>4</sub> ähnliches Prod., das nach Sublimation in einem Strom von trockenem CO<sub>2</sub> farrenartige Ansätze bildet, die aus tiefroten bis purpurroten glitzernden übereinanderliegenden Blättchen bestehen. U. Mk. Aggregate vollständig quadratischer Blättchen; polarisiert das Licht. Verändert sich bei längerer Berührung mit der Luft, nicht in CO<sub>2</sub>. L. in W. unter Wärmeentwicklung; die Lsg. ist farblos, wird beim Stehen blau. — Gef. (im Mittel) 33.54% Mo, 57.03 Br (ber. 34.28, 57.19). SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 236). (S. a. Mo(OH)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> (S. 948).)

c) MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. — 1. Man leitet Br-Dampf über erhitztes MoO<sub>2</sub>. — 2. Man schmilzt MoO<sub>3</sub> mit Borsäure oder Phosphorsäure zusammen und erhitzt

die zerriebene M. mit KBr:  $\text{MoO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{KBr} = 2\text{KBO}_2 + \text{MoO}_2\text{Br}_2$ . — Nur wenn c) sich auf einer vorher erhitzten Stelle des Rohrs absetzt, werden ausgebildete Tafeln erhalten, gewöhnlich undeutliche Kristallschuppen von schön gelbroter Farbe und eigentümlichem Fettglanz. — Zerfließt an der Luft. W. bildet unter schwacher Wärmeentwicklung eine farblose Lsg. BLOMSTRAND. — S. a. SMITH u. OBERHOLTZER.

	BLOMSTRAND				
Mo	96	33.33			32.56
2O	32	11.11			
2Br	160	55.56	55.83	56.24	55.70
$\text{MoO}_2\text{Br}_2$	288	100.00			

B<sup>2</sup>. *Molybdänhydroxybromide*. a)  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Beim Erhitzen von  $\beta$ ) oder  $\gamma$ ) auf 100° oder beim Trocknen in der Luftleere neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Schön rotes Pulver. Löst sich, wenn nicht über 90° erhitzt wurde, vollständig in Alkalien. ATTERBERG.

$\beta$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Beim Trocknen von  $\gamma$ ) neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Dunkel mennigrot. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 77, (1859) 92). ATTERBERG.

$\gamma$ ) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Die Lsg. von A, a,  $\alpha$ ) in Alkalien setzt an  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft allmählich kleine goldgelbe stark glänzende Kristalle ab. BLOMSTRAND. — 2. Größere goldgelbe, fast kubische Rhomboeder beim Versetzen der heißen alkal. Lsg. von A, a,  $\alpha$ ) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . — 3. Amorph durch Fällen der alkal. Lsg. von A, a,  $\alpha$ ) mit  $\text{CO}_2$  oder Essigsäure, BLOMSTRAND. — Nach (3) rein gelbes Pulver, das an der Luft schnell W. verliert, ATTERBERG, neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\beta$ ), BLOMSTRAND, ATTERBERG, bei 100° oder in der Luftleere neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\alpha$ ) wird. ATTERBERG. Erhitzt man, bis W. völlig entwichen ist, so hinterläßt der Rückstand beim Behandeln mit Alkalien ein schwarzes Pulver, vielleicht  $\text{MoO}$ , das sich nicht abfiltrieren läßt. HCl bildet mit dieser trüben Fl. eine dunkle Lsg., die nach dem Stehen Dioxysalz gelöst enthält. —  $\text{HNO}_3$  greift das in  $\text{CO}_2$  geglühte  $\gamma$ ) an, wobei A, a,  $\alpha$ ) (?), jedoch nicht in der ber. Menge, zurückbleibt. ATTERBERG. — KOH zers. zu  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ . MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* 31, (1898) 2009). — Die alkal. Lsg. wird durch Säuren gefällt. Die Ndd. bestehen gewöhnlich aus Brommolybdänsalzen der fallenden Säure. Sie sind meist in überschüssiger Säure unl. (so verhalten sich HCl, HBr, HJ, HFl, BLOMSTRAND, Chromsäure, Molybdänsäure [s. B<sup>1</sup>, a]), Oxalsäure, Phosphorsäure, ATTERBERG); bei sehr großem Überschuf der Säure bleibt die Fl. einige Augenblicke klar, aber auch dann wird die Fällung bald vollständig. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt zuerst und löst dann wieder, beim Erhitzen tritt vollständige Fällung ein. BLOMSTRAND. Diese besteht aus  $\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{SO}_4$ . ATTERBERG. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt und bildet im Überschuf eine Lsg., die ohne Veränderung gekocht werden kann, sich aber bei Verd. trübt. BLOMSTRAND. Auch  $\text{HNO}_3$  löst die zuerst entstehende Fällung, Kohlen- und Essigsäure fallen nur  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  und lösen auch im Überschuf nicht. BLOMSTRAND.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ , die Lsg. wird jedoch braunrot und gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen braunschwarzen Nd. (mit 42.59% S). ATTERBERG. Über die unvollständig untersuchte Einw. des KCN s. ATTERBERG (a. a. O., 33).

b)  $\text{MoO}(\text{OH})\text{Br}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Dibrommolybdänige Säure*. — Die bei der Darst. von c) benutzte Lsg. verliert beim Stehen über Natronkalk bei etwa 30° einen Teil ihres HBr unter allmählicher Ausscheidung von b). — Dunkelbraune flache sehr hygroskopische Prismen. Die wss. Lsg. ist braun; aus ihr fällt  $\text{NH}_3$  rotbraunes hydratisches Molybdänpentoxyd. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 106).

	a. $\gamma$ )		b)		WEINLAND u. KNÖLL	
	Berechnet	MUTHMANN u. NAGEL Gefunden	Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden	Gefunden	
Mo	36.64	36.28	30.39	30.4	30.6	
Br	40.71	40.76	50.62	50.1	51.4	
$\text{H}_2\text{O}$	20.61	20.85				

c)  $\text{Mo}(\text{OH})\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Tetrabrommolybdänige Säure*. — Eine konz. Lsg. des beim Erhitzen von  $\text{MoO}_3$  im  $\text{HBr}$ -Strom entstandenen Gemenges in 40%ig.  $\text{HBr}$  wird erwärmt, bis sich kein Brom mehr verflüchtigt. [Mit dieser Lsg. und den betr. Metallbromiden wurden sämtliche Brommolybdänite dargestellt. S. bei den einzelnen.] Man läßt über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen. — Grüne sehr hygroskopische nadelförmige Kristalle. Werden an der Luft unter Rauchen durch den Wasserdampf an der Oberfläche rasch zersetzt. WEINLAND u. KNÖLL.

d)  $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{Br}_3$ . *Oder*  $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{HBr}$ . — Entsteht neben  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Br}_4$  (s. S. 946) bei der Einw. von gasförmigem  $\text{HBr}$  auf  $\text{MoO}_3$ . [Einzelheiten im Original!] — Flüchtige bräunlich gelbe Fl.; bei niedriger Temp. und vermindertem Druck gelbe Nadeln, die bei Zutritt der Luft sofort flüssig werden. Die wss. lichtgelbe, fast farblose Lsg. wird nach einiger Zeit tiefer gelb oder rotgelb; nach 24 Stunden hat sich ein „blaues Molybdänoxid“ abgeschieden. SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 236).

	c)	WEINLAND u. KNÖLL		d)	SMITH u. OBERHOLTZER
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden (Mittel)
Mo	20.47	20.3	21.1	24.80	24.03
Br	68.21	65.3*	64.9	62.02	62.45

\* Die niedrigen Werte für Br wohl wegen Beimischung von b) gefunden. WEINLAND u. KNÖLL.

C. Molybdän, Brom und Stickstoff. a) *Ammoniummolybdänbromid*.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Die durch Elektroreduktion einer konz. Lsg. von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HBr}$  (s. bei  $\text{KMofl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) erhaltene braunrote Lsg. wird unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Br}$  eingedampft. — Schwarzrote schön ausgebildete rhombische Kristalle. Ll. in W. mit blutroter sehr intensiver Farbe. ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 311).

		ROSENHEIM u. BRAUN		
$\text{NH}_4$	6.5	6.3	6.6	
Mo	17.5	17.3	17.2	
Br	72.7	72.7	72.4	73.5
$\text{H}_2\text{O}$	3.3	3.5		
$(\text{NH}_4)_2\text{MoBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100.0	99.8		

b) *Molybdänbromnitrat (?)*. — Noch feuchtes  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  löst sich reichlich in  $\text{HNO}_3$ ; die Lsg. hinterläßt nach dem Verdunsten eine gelbe  $\text{HNO}_3$ -freie M. Auch trocknes  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  löst sich beim Kochen mit  $\text{HNO}_3$ , aber beim Erkalten scheidet die Lsg. eine schön gelbe Fällung ab, die beim Pressen schwarzrot wird, beim Trocknen noch unter  $100^\circ$   $\text{HNO}_3$  völlig verliert. ATTERBERG.

c) *Ammoniummolybdänoxibromid*.  $2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{MoOBr}_3$ . *Bzw. Diammoniumpentabrommolybdänit*.  $\text{MoBr}_3(\text{Br}_2\text{NH}_4)(\text{ONH}_4)$ . — Man bringt die Komponenten in starker  $\text{HBr}$ -Lsg. zusammen. S. oben bei B<sup>2</sup>, c). — Rotbraune gut ausgebildete oktaedrische Kristalle. WEINLAND u. KNÖLL.

	Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL		
		Gefunden		
Mo	17.52	17.3	17.3	17.7
Br	72.97		72.2	73.1
N	5.13	5.2		5.3

D. Molybdänbromsulfat.  $\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Die alkal. Lsg. von  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  wird durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb gefällt; der Nd. löst sich in überschüssiger Säure und fällt beim Erhitzen der gelben Lsg. vollständig nieder. BLOMSTRAND. Wss.  $\text{KHSO}_4$  löst  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  nicht. ATTERBERG. — Rein gelb. Entwickelt beim Erhitzen zuerst W., dann  $\text{SO}_2$ , zuletzt Oxybromide. Auch sd. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst wenig. —

Aus der durch Übersättigen von  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehenden gelben Lsg. scheidet HCl nach einiger Zeit  $\text{Mo}_3\text{Cl}_2\text{Br}_4$  ab. ATTERBERG.

Wie getrocknet?		ATTERBERG (Mittel)	
3Mo	288	38.00	37.94
4Br	320	42.22	42.49
SO <sub>2</sub>	80	10.55	9.57
O	16	2.11	
3H <sub>2</sub> O	54	7.12	6.25
<hr/>		<hr/>	
$\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	758	100.00	

Die Wasserbestimmung ist nur eine ungefähre. ATTERBERG.

**E. Molybdänfluorbromid.**  $\text{Mo}_3\text{Fl}_2\text{Br}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Analog F. a) darstellbar. — Gelbes unl. Pulver, F. a) ähnlich. ATTERBERG.

In der Wärme.		ATTERBERG	
3Mo	288	41.14	
2Fl	38	5.43	4.64
4Br	320	45.71	44.67
3H <sub>2</sub> O	54	7.71	6.00
<hr/>		<hr/>	
$\text{Mo}_3\text{Fl}_2\text{Br}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	700	100.00	

Versetzt man eine Lsg. von  $\text{MoO}_2$  in HCl allmählich mit HFl, so entsteht zuerst eine purpurne Färbung, dann ein weißer kristallinischer Nd., der Mo, Cl und Fl, aber kein W. enthält. Unl. in k. W.; wird beim Kochen unter Lsg. von Molybdänchlorid und Hinterlassung eines weißen Pulvers zersetzt, und ist in HCl mit grüner Farbe löslich. GLADSTONE (*Chem. N.* 2, 99; *J. B.* 1860, 160).

**F. Molybdänchlorbromide.** a)  $\text{Mo}_3\text{Cl}_2\text{Br}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt die alkal. Lsg. von  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  zu überschüssiger HCl. BLOMSTRAND. Bei starker HCl bleibt die Fl. einige Zeit klar und trübt sich dann. Die Mutterlauge von der Fällung ist noch gelblich und enthält wahrscheinlich ein Alkalimolybdändoppelchlorid. Sie liefert bei vorsichtigem Eindampfen gelbe Kristallblätter, aber stets mit anderen Substanzen verunreinigt. — Schweres gelbes Pulver. Beständiger als die analogen Verbb.; wird aber bei fortgesetztem Behandeln mit sd. W. teilweise zu kristallinischem  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$ . Verliert kein W. bei 100°. ATTERBERG (*Några Bidrag till Känned. om Molybden*, Stockholm 1872, 23).

		BLOMSTRAND	ATTERBERG
3Mo	288	39.29	39.98
2Cl	71	9.68	8.74
4Br	320	43.66	43.57
3H <sub>2</sub> O	54	7.37	43.40
<hr/>		<hr/>	
$\text{Mo}_3\text{Cl}_2\text{Br}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	733	100.00	

b)  $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{Br}_2$ . α) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Die Lsg. des  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  oder des  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  in h. HBr setzt beim Stehen allmählich, zuweilen schon beim Erkalten, b, α) in glänzenden rötlichgelben dünnen Schuppen fast vollständig ab. — Unl. in W. und verd. HCl. Rauchende  $\text{HNO}_3$  spaltet auch beim Kochen nur HBr ab. A. wirkt wie auf β). BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 77, (1859) 116).

β) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Die warme Lsg., die beim Stehen α) liefert, bildet, auf dem Wasserbade zum kleinen Volum eingedampft, zuletzt kurze dicke wohl ausgebildete rotgelbe Prismen. — In W. anfangs äußerst ll.; bald trübt sich aber die Lsg. und setzt ein körniges Pulver ab. Läßt sich aus verd. HBr umkristallisieren. Ll. in A.; die Lsg. hinterläßt beim Verdampfen gewöhnlich nur harzähnliche, übrigens unveränderte Substanz. W. trübt die alkoh. Lsg. und fällt zuletzt vollständig c). L. in Äther. BLOMSTRAND.

$\alpha)$	BLOMSTRAND			$\beta)$	BLOMSTRAND				
			(Mittel)						
3Mo	288	44.72	44.46	3Mo	288	41.26	40.84		
4Cl	142	22.05	22.43	4Cl	142	20.34			
2Br	160	24.83	24.86	2Br	160	22.93			
3H <sub>2</sub> O	54	8.40	8.50	6H <sub>2</sub> O	108	15.47			
Mo <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 644				100.00 100.25				Mo <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 698 100.00	

c) Mo<sub>3</sub>(OH)Cl<sub>4</sub>Br·2H<sub>2</sub>O. — Wird durch W. aus der alkoh. Lsg. von b.  $\beta$ ) gefällt. Mit verd. A. auszuwaschen. BLOMSTRAND.

			BLOMSTRAND
3Mo	288	51.16	50.93
4Cl	142	25.22	25.95
Br	80	14.21	14.27
OH·2H <sub>2</sub> O	53	9.41	
Mo <sub>3</sub> (OH)Cl <sub>4</sub> Br·2H <sub>2</sub> O 563		100.00	

d) 2NH<sub>4</sub>Br·Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Ammonium-Chlormolybdänbromid*. — Wird ähnlich wie 2NH<sub>4</sub>J·Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>J<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (s. S. 953) dargestellt. — Gelblichrote Kristalle. L. in A. anscheinend unzersetzt. Läßt sich aus HBr umkristallisieren, während reines W. zersetzt. BLOMSTRAND.

### Molybdän und Jod.

J wirkt nicht auf glühendes Mo. — Das in wss. HJ gelöste Mo(OH)<sub>3</sub> verhält sich genau wie das in HCl gelöste. BERZELIUS.

**A. Molybdänjodide.** a) MoJ<sub>2</sub>. *Molybdändijodid*. — Durch Einw. von trockenem HJ auf MoCl<sub>5</sub>. Aus gepulvertem Mo wird in einer langen Röhre durch Überleiten von Cl MoCl<sub>5</sub> dargestellt. Darauf wird von der entgegengesetzten Seite durch das Rohr CO<sub>2</sub> und dann unter Erwärmen des MoCl<sub>5</sub> trocknes HJ geleitet. Hierbei wird eine ziemlich große Menge von J frei und durch den Gasstrom mit fortgeführt, während ein unsmelzbarer, nicht flüchtiger Körper zurückbleibt, der durch wasserfreies CS<sub>2</sub> von wenig freiem Jod befreit und bei 100° mehrere Stunden getrocknet wird. — Braunes amorphes unsmelzbares, nicht flüchtiges luftbeständiges Pulver. D. 4.3. Zers. sich nicht im luftleeren Rohr selbst beim Schmp. des Glases; verliert beim Erhitzen im offenen Rohr an der Luft oder in O sein J und verwandelt sich in Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das bei weiterem Erhitzen in MoO<sub>3</sub> übergeht. Oxydiert sich beim Erhitzen auf 250° sehr leicht, unter Umständen unter Glüherscheinungen. Beim Erhitzen in H bildet sich bei 500° schwarzes pulveriges Molybdän. Cl und Br bilden unter 240° JCl bzw. BrCl. Schwefel verwandelt in schwarzes MoS<sub>2</sub>, das an der Luft SO<sub>2</sub> abgibt. N reagiert selbst bei der Temp. des Glaserweichens nicht. — Unl. in W. und in A. Zers. sich mit W. in der Kälte nur wenig, dagegen beim Kochen bald unter B. von HJ. Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf entwickelt sich HJ und H; das entstehende Oxyd scheint blaues zu enthalten. H<sub>2</sub>S verwandelt in MoS<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> greifen in der Kälte nur wenig an, dagegen scheidet sich in der Wärme unter Freiwerden von J ein rotes unl. Pulver ab, das sich bei höherer Temp. in weiße Molybdänsäure verwandelt. KOH wirkt in der Kälte nur wenig ein. GUICHARD (*Compt. rend.* 123, 821; *J. B.* 1896, 600; *Ann. Chim. Phys.* [7] 23, 439; *C.-B.* 1901 II, 620).

	Mo	J	GUICHARD	
	27.4	72.6	27.1	27.5
			72.8	72.9
MoJ <sub>2</sub>	100.0		99.9	72.9
			100.4	

b)  $\text{MoJ}_4$ . *Molybdäntetrajodid(?)*. — 1.  $\text{Mo}(\text{OH})_4$  löst sich in wss. HJ mit roter Farbe. Die Lsg. hinterläßt bei freiwilligem Verdunsten an der Luft einen kristallinischen Rückstand, der bei durchfallendem Lichte rot, bei auffallendem braun erscheint, sich beim Erhitzen in entweichenden HJ und zurückbleibendes  $\text{MoO}_3$  zersetzt, und völlig in W. l. ist. BERZELIUS. — 2. Durch Einw. von fl. HJ auf  $\text{MoCl}_5$  unter Druck wurde ein schwarzer, in W. wl., kristallinischer, an der Luft langsam veränderlicher Körper erhalten, der bereits gegen  $100^\circ$  Jod verlor und in a) überging; konnte nicht frei von Cl und O erhalten werden. GUICHARD (1901).

		GUICHARD				
Mo	15	14.63	16.28	15.6	14.21	14.02
J	84		80.95		78.7	80.9
(Cl)			2.34		3.22	0.99
$\text{MoJ}_4$	99					

**B. Molybdän, Jod und Sauerstoff.** a) *Jodmolybdänsäure.*  $2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5$ .

$\alpha$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Sd. wss. Natriumjodmolybdat wird mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  versetzt, das durch Erkalten auskristallisierte Baryumjodmolybdat mit der ber. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ein wenig  $\text{HNO}_3$  gekocht und die Lsg. nach Beseitigung des  $\text{BaSO}_4$  durch Abdampfen zur Kristallisation gebracht. Das Prod. enthält etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ist daher zerfließlich. — 2. Man gibt zu einer verd. nahezu sd. Lsg. von 1 Mol. Jodsäure [ $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ ? KIESER] 2 Mol. fein gepulvertes  $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Anteilen, filtriert, fügt der w. Lsg. etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Vol.  $\text{HNO}_3$  zu, dampft langsam auf dem Sandbad ab, saugt ab, trocknet in der Luftleere und stellt zur Befreiung von  $\text{HNO}_3$  einige Tage lang in die Luftleere über KOH. — Weiße mkr. sehr kurze, auf das polarisierte Licht einwirkende Kristalle (gemeinsame Eigenschaften auch der Salze). Sll. in W. Unl. in k.  $\text{HNO}_3$ , die sie aus ihren wss. Lsgg. ausfällt, l. in der Wärme. L. in A.; aus dieser Lsg. durch Abdampfen nicht wieder auskristallisierbar. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 395).

$\beta$ ) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Man läßt die ber. Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ein Gemisch von  $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  und  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  (1 Mol.  $\text{MoO}_3$ : 1 Mol.  $\text{HJO}_3$ ) einwirken und digeriert bei gelinder Wärme unter Zusammenreiben (bisweilen tritt plötzliche Zers. ein unter starker Fällung von schleimiger Molybdänsäure). Die klare Lsg. kann wenigstens in kleineren Mengen ohne merkbare Zers. bei Wasserbadwärme abgedampft werden. — Nach völligem Eintrocknen: gelbliche durchscheinend harzähnliche spröde M.; sll. in W.; zerfließt an freier Luft bald zu klaren Tröpfchen. Fällt in nicht allzu verd. Lsg. K und  $\text{NH}_4$  (am besten die Nitrate), Ca, Ba und Schwermetalle, Salze organischer Basen (vor allem der Alkaloide). Bewahrt ihre fällenden Eigenschaften beim Aufbewahren in geschlossener Flasche jahrelang. Die Fällung mit Anilinchlorhydrat wird in kurzer Zeit zu Anilinschwarz. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 40, (1889) 324).

a, $\alpha$ )	CHRÉTIEN	a, $\beta$ )	BLOMSTRAND
$\text{MoO}_3$	43.77	$\text{MoO}_3$	40.45
$\text{J}_2\text{O}_5$	50.76	$\text{J}_2$	35.67
$\text{H}_2\text{O}$	5.47	$\text{O}_5$	11.24
		$\text{H}_2\text{O}$	12.64
$2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$	100.00	$2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$	101.16

b) *Perjodhexamolybdänsäure.* — Aus der B. von  $5\text{CaO}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 26\text{H}_2\text{O}$  ergibt sich, daß bei der Rk. wirklich die freie Doppelsäure entsteht. Auch wurde versucht, aus 3 Mol.  $\text{Ba}(\text{MoO}_3)_2$ , 3 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 Mol. Perjodsäure die Verb. darzustellen. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 10).

**C. Molybdän, Jod und Stickstoff.** a) *Ammoniumjodmolybdate.*  $\alpha$ )  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 6\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einw. von  $\text{HJO}_3$  auf die Lsg. von Ammoniummolybdat in  $\text{HNO}_3$  in der Kälte. Erwärmen bis zur Lsg. des Nd. und

Erkaltenlassen. — Sehr kleine, auf das polarisierte Licht einwirkende Kristalle. Getrocknet leicht gelblich. CHRÉTIEN.

			CHRÉTIEN	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	5.66		5.84	
MoO <sub>3</sub>	41.86		41.98	
J	} 48.55		37.07	} 48.48
O			11.41	
H <sub>2</sub> O	3.93		3.7	
3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 4(2MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), 6H <sub>2</sub> O			100.00	100.00

β) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. β<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — NH<sub>4</sub>JO<sub>3</sub> wird längere Zeit mit etwas weniger als der äquimol. Menge MoO<sub>3</sub> gekocht und die sd. h. Lsg. von dem Nd. möglichst schnell abfiltriert. — Farblose stark glänzende mkr. Prismen. Swl. in Wasser. ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (*Ann.* 308, (1899) 48).

			ROSENHEIM u. LIEBKNECHT	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52.16	7.74	7.53	
2MoO <sub>3</sub>	288	42.74	43.55	43.79
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	333.70	49.52	49.38	49.34
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			673.86	100.00
			100.46	

β<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Wie das Kaliumsalz aus der Lsg. der freien Jodmolybdänsäure und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 40, (1889) 322). — 2. Durch Einw. einer Lsg. von MoO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O auf Ammoniumjodat, analog wie beim entsprechenden Kaliumsalz (s. dieses). CHRÉTIEN. — Eigenschaften im wesentlichen (Aussehen und Verhalten gegen polarisiertes Licht, CHRÉTIEN) wie die des Kaliumsalzes. Vielleicht etwas leichter l. in Wasser. BLOMSTRAND. Wl. in W.; löslicher bei Ggw. von HNO<sub>3</sub>. Die salpetersaure Lsg. fällt die Phosphorsäure als Phosphormolybdat. CHRÉTIEN.

			BLOMSTRAND		CHRÉTIEN
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	7.51	7.31	7.45	7.58
2MoO <sub>3</sub>	288	41.62	41.67	41.21	41.56
J <sub>2</sub>	254	36.71	36.68	36.63	} 48.33
O <sub>5</sub>	80	11.56	11.55	11.55	
H <sub>2</sub> O	18	2.60	2.11	2.56	2.53
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O			692	100.00	99.32
			99.40	100.00	

b) *Ammoniumperjodmolybdate*. α) 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 12H<sub>2</sub>O. *Bzw. Ammoniumhexamolybdänperjodat*. — Darst. wie beim Lithiumsalz aus 1 Mol. H<sub>5</sub>JO<sub>6</sub>, 6 Mol. MoO<sub>3</sub> und Ammoniumkarbonat, dessen Menge etwas geringer ist, als 5 Mol. NH<sub>3</sub> entspricht. — Glänzende, bisweilen ganz große Kristalle, entweder vierseitige durchsichtige mit dem K-Salz isomorphe Tafeln oder dünne sechsseitige Blätter. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 10). Triklin; a : b : c = 0.7417 : 1 : 0.9550. α = 122° 43'; β = 69° 2'; γ = 75° 29' 1/2'. Vierseitige Tafeln mit a{100}, b{010}, c{001}, q{011}, m{110}, p{110}, o{111}. (100) : (010) = \*78° 22'; (100) : (110) = \*38° 48'; (100) : (111) = \*56° 5'; (110) : (011) = \*87° 28'; (011) : (111) = \*57° 25'; (010) : (011) = 50° 33' 1/2'; (011) : (001) = 45° 21'; (001) : (111) = 70° 26' 1/2'; (110) : (111) = 40° 53'. Isomorph mit dem Kaliumsalz. *Oder*: a : b : c = 0.4973 : 1 : 0.5770; α = 83° 35'; β = 86° 17'; γ = 78° 4'. Sechsheitige Tafeln von c{001} mit m{110}, p{110}, q{011}, x{011}. (001) : (110) = \*89° 4'; (001) : (110) = \*84° 1'; (110) : (110) = \*46° 42'; (011) : (110) = \*101° 33'; (011) : (110) = \*75° 27'; (001) : (011) = 30° 57'; (001) : (011) = 27° 36'. WEIBULL (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 33).

			BLOMSTRAND			
5(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	260	10.12	10.51	9.76	(11.10)	10.34
12MoO <sub>3</sub>	1728	67.25		66.72		
J <sub>2</sub>	253.7	9.87	10.29		9.94	9.50
O <sub>7</sub>	112	4.36	4.54		4.39	4.19
12H <sub>2</sub> O	216	8.40	8.96	8.74	(7.87)	8.39
5(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 12MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 12H <sub>2</sub> O			2569.7	100.00		

§) 4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O.8MoO<sub>3</sub>.J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.7H<sub>2</sub>O. *Bzw. Ammoniumtetramolybdänperjodat.* —

Die konz. Lsg. von α) wird tropfenweise mit NH<sub>3</sub> versetzt. — Prismatische Kristalle; swl. in k. W.; umkristallisierbar. BLOMSTRAND.

				BLOMSTRAND	
8MoO <sub>3</sub>	1152.0	62.21	62.24	62.32	} 57.68
J <sub>2</sub>	253.7	13.70	14.06		
O <sub>7</sub>	112.0	6.05	6.21		
4(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	208.0	11.23	11.49		
7H <sub>2</sub> O	126.0	6.81			10.93
4(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O.8MoO <sub>3</sub> .J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .7H <sub>2</sub> O	1851.7	100.00	100.00	100.00	

**D. Molybdän, Jod und die anderen Halogene.** a) *Molybdänchlorjodid.*

Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>J<sub>2</sub>. α) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus der h. Lsg. von MoCl<sub>2</sub> oder Mo<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O in HJ setzt sich beim Stehen ein schuppig-kristallinischer Nd. ab, zuweilen neben einem amorphen, wahrscheinlich von Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 77, (1859) 103).

β) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Scheidet sich aus der Mutterlauge von α) nach starkem Eindampfen auf dem Wasserbade in Prismen ab, die dem Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O ganz ähnlich, nur dunkler rotgelb sind. Läßt sich unverändert aufbewahren. Zerfällt bei Zusatz von W. zu einem lichtgelben Pulver. Verhält sich gegen A. wie Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O. Rauchende HNO<sub>3</sub> scheidet J ab. — Gef. 17.96% Cl, 32.21 J (ber. 17.92, 32.07). BLOMSTRAND.

b) *Ammoniummolybdänchlorjodid.* 2NH<sub>4</sub>J.Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>J<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Wie 2KCl, Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O unter Anwendung von NH<sub>3</sub> und HJ. — Dunkelgelblichrote Kristalle, die sich aus HJ umkristallisieren lassen. BLOMSTRAND.

c) *Molybdänhydroxybromid-Molybdänbromjodid.* Mo<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>.2Mo<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>J<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O. — Durch Übersättigen der alkal. Lsg. von Mo<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> mit HJ. BLOMSTRAND (a. a. O., 92 u. 113). Dunkler als MoBr<sub>2</sub>. ATTERBERG. — Gef. 34.85% Mo, 38.86 Br, 21.51 J (ber. 34.42, 38.24, 20.24). BLOMSTRAND.

## Molybdän und Phosphor.

*Übersicht:* A. *Molybdänphosphid*, S. 953. — B. *Molybdänphosphate*, S. 954. — C. *Hypophosphorigmolybdänsäuren*. a) Mo<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.7H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O(?), S. 954. — b) Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.8H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O(?), S. 954. — D. *Phosphormolybdänsäuren* (Spezialübersicht im Text), S. 955. — E. *Molybdän, Phosphor und Stickstoff*. E<sup>1</sup>. Ammoniumhypophosphorosomolybdat, S. 958. — E<sup>2</sup>. Ammoniumphosphorosomolybdat, S. 958. — E<sup>3</sup>. Ammoniumphosphorosophosphormolybdat, S. 958. — E<sup>4</sup>. Ammoniumphosphormolybdate, S. 958. — F. *Molybdän, Phosphor und Halogene*, S. 962.

**A. Molybdänphosphid.** Mo<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. — Von PELLETIER dargestellt, aber nicht genauer untersucht. — Man setzt ein Gemenge von 1 T. MoO<sub>3</sub> und 2 T. geschmolzener (kalkhaltiger) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in einem Kohlentiegel eine Stunde einem sehr heftigen Koksfeuer aus (wodurch die Verb. als blasige graue metallische M. erhalten wird, deren Höhlungen kleine metallglänzende Kristalle derselben Substanz auskleiden) und zieht zur Reinigung von Calciumphosphat abwechselnd mit HCl und NaOH aus. — Graues kristallinisches Pulver. D. 6.167. Höchst schwer schmelzbar. Leitet die Elektrizität. Bekleidet sich, unter CuSO<sub>4</sub> enthaltender HCl mit Zn in Berührung, mit Cu. — Oxydiert sich allmählich beim Glühen an der Luft, jedoch ohne zu verbrennen. In Cl gelinde erwärmt, bildet es ohne Feuererscheinung Molybdän- und Phosphorchlorid. Heiße HNO<sub>3</sub> löst allmählich zu Molybdän- und Phosphorsäure. Schmelzendes KNO<sub>3</sub> oxydiert

unter Feuererscheinung. WÖHLER u. RAUTENBERG (*Ann.* 109, 374; *J. B.* 1859, 162).

	RAUTENBERG			
	2Mo	192	76.52	75.39 74.98
2P	62	23.48	24.9	
Mo <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	264	100.00	100.29	

**B. Molybdänphosphate.** a) *Molybdänphosphate.* α) *Dimolybdänphosphat.* — Man fällt die Lsg. von Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HCl durch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. — Dunkelgrauer Nd., l. im Überschuf der Lsg. des Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HCl. BERZELIUS.

β) *Saures.* — Die Lsg. des Mo(OH)<sub>3</sub> in wss. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibt beim Abdampfen eine dunkel-purpurne sirupartige zerfließende, in NH<sub>3</sub> mit schwarzbrauner Farbe lösliche Masse. BERZELIUS.

b) *Molybdändioxydphosphate.* α) *Normales (?)*. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> fällt aus der Lsg. von MoO<sub>2</sub> in HCl hellrote Flocken, wobei die Fl. durch gelöst bleibendes Salz gelb gefärbt bleibt. BERZELIUS.

β) *Saures.* — Die gesättigte Lsg. des Mo(OH)<sub>3</sub> in wss. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> trocknet bei freiwilligem Verdunsten zu einer roten durchsichtigen zähen M. ein, l. in NH<sub>3</sub> mit roter Farbe; fällt nach einer Stunde aus der Lsg. wieder größtenteils. BERZELIUS. — Eine ähnliche Verb. erhielt BUCHOLZ bei längerem, zuletzt bis zum Glühen gesteigerten Erhitzen von Mo mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als graublau, in W. mit gelbbrauner Farbe l. Masse.

**C. Hypophosphorigmolybdänsäuren.** a) Mo<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, 7H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O (?). — Eine mit konz. HCl stark angesäuerte Lsg. von Ammoniummolybdat wird mit H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> versetzt und schwach erwärmt; die Lsg. färbt sich (je nach der Menge der H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>) blau oder grün; die kupferfarbigen Schuppen, mit denen sich die Fl. zuerst bedeckt, und die sich bald absetzen, werden mit W. gewaschen, bis das Waschwasser keine Rk. auf Cl mehr gibt und auf Thon über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaCl<sub>2</sub> getrocknet. — Violette M. aus kupferfarbigen glänzenden Schuppen. U. Mk. einheitlich, doch keine deutliche Kristallisation. Verpufft beim Erhitzen auf Platinblech wie Schießpulver und läßt eine graue M. zurück. Swl. in k. W. mit grüner Farbe; bei langem Stehen der Lsg. an der Luft (schneller beim Erwärmen) wird sie schön blau. Löst sich beim Kochen mit W. anfangs mit grüner Farbe, die schnell ins Dunkelblaue übergeht. Übergießen mit KOH, NaOH oder NH<sub>3</sub> gibt einen gelbbraunen, nach dem Stehen olivgrün werdenden Nd. Kaum l. in verd., auch w. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; l. in k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit schön blauer Farbe, die beim Erwärmen oder Versetzen mit W. gelbbraun wird. Konz. w. HCl löst grün. W. HNO<sub>3</sub> oxydiert und gibt eine farblose Lsg. Scheidet in der Wärme aus CuSO<sub>4</sub> Kupfer, aus AgNO<sub>3</sub> Silber ab. Das HCl enthaltende Filtrat (s. oben) gibt mit CuSO<sub>4</sub> noch in der Kälte CuCl. — Gef. im Mittel 42.11% Mo, 19.71 P, 4.67 H<sub>2</sub>O (ber. 42.70, 19.30, 4.81). MAWROW (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 162).

b) Mo<sub>5</sub>O<sub>13</sub>, 8H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (?). — Die w. wss. Lsg. von a) erstarrt beim starken Abkühlen und Umschütteln zu einer blauen M., die beim Absaugen auf einem Filter oder Thonteller wieder in Lsg. geht. Beim Eindampfen der Lsg. in einem Trockenkasten bei 90° bis 95° bleibt eine blaue M. zurück. — Verpufft beim Erhitzen auf Platinblech wie Schießpulver und läßt eine ähnliche graue M. wie a) zurück. L. in W. und in A. mit blauer Farbe. Die Lsg. wirkt stark reduzierend und scheidet aus CuSO<sub>4</sub> beim Erwärmen Cu, aus AgNO<sub>3</sub> noch in der Kälte Ag, aus HgCl<sub>2</sub> Mercurochlorid und Hg ab. Die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte blaue Lsg. wird durch KMnO<sub>4</sub> entfärbt, und die farblose Lsg. entfärbt noch lange Zeit das KMnO<sub>4</sub> (langsame Rk.). Die blaue Lsg. gibt mit KOH, NaOH, NH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gelbbraune Ndd., mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, BaCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> blaue Ndd.; die Ndd. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Cl sind ll. in W., die mit Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> fast unl.; der Nd. mit BaCl<sub>2</sub> ist im Überschuf des Fällungsmittels ll. (s. bei BaO, Mo<sub>7</sub>O<sub>20</sub>, 3H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, 12H<sub>2</sub>O). — Gef. im Mittel 39.20% Mo, 19.78 P, 2.07 H (ber. 38.89, 20.09, 2.10). MAWROW.

**D. Phosphormolybdänsäuren.** *Übersicht:* a) *Allgemeines*, S. 955. — b)  $24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ , S. 955. — c)  $20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ , S. 956. — d)  $18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ , S. 957. — e)  $5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ , S. 957. — f) *Phosphormolybdänsäuren von nicht angegebener Zusammensetzung. Verschiedenes. Phosphormolybdate*, S. 957.

a) *Allgemeines*. — Die von BERZELIUS entdeckte Phosphormolybdänsäure spielt in der Geschichte der komplexen anorganischen Verbh. die Hauptrolle, weil sie zuerst eingehend untersucht wurde, und weil die Zahl der Arbeiten, die sie und ihre Salze behandeln, überragend groß ist. Die Bedeutung liegt hauptsächlich auf analytischem Gebiete. Deshalb werden hier nur die vorwiegend präparativen Arbeiten berücksichtigt. KIESER. — S. auch bei E<sup>4</sup>, S. 958, sowie Bd. I, Abt. 3, S. 163 u. 164. — Die Phosphormolybdänsäuren muß man als Verbh. der Phosphorsäure mit der Metamolybdänsäure betrachten. PÉCHARD (*Compt. rend.* **109**, 301; *J. B.* **1889**, 501).

b)  $24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . *Phosphorduodecimolybdänsäure, Phosphordodekaimolybdänsäure, wohl auch (gelbe) Phosphormolybdänsäure schlechthin.* α) *Mit 32 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus einer konz. Lsg. von β) nach reichlichem Zusatz von  $\text{HNO}_3$ . — Doppelbrechende Kristalle. FINKENER (*Ber.* **11**, 1638; s. a. *Dingl.* **230**, 190; *J. B.* **1878**, 1048).

β) *Mit 61 Mol. H<sub>2</sub>O*. *Bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 29H<sub>2</sub>O*. — 1. Durch Zusammenbringen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Mo}(\text{OH})_6$  in wss. Lsg., Konzentrieren durch Eindampfen und Erkalten. FINKENER. — 2. Durch Zers. von Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser und wiederholtes Umkristallisieren aus mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem Wasser. MIOLATI (*Rivista tecnica* **3**; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 335; *C.-B.* **1903** II, 789; **1904** I, 253). S. a. LEVI u. SPELTA (*Gazz. chim. ital.* **33** I, 207; *C.-B.* **1903** II, 16). — Gelbe, einfach brechende, an der Luft verwitternde Oktaeder. Verliert beim Erhitzen bis  $140^\circ$  58 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei allmählich erhöhter Temp. auch die übrigen 3 Mol. FINKENER. Bei der Entwässerung bei  $140^\circ$  tritt keine tiefere Zers. ein. Die elektrische Leitfähigkeit spricht nicht für dreibasischen, eher für sechsbasischen Charakter. MIOLATI. S. a. LEVI u. SPELTA. — Von *Salzen* existieren verschiedene ll. gelbe Natriumsalze. Die verschiedenen mehr oder weniger sauren Kalium-, Ammonium- u. a. Salze erhält man als Ndd., die in  $\text{HNO}_3$  in verschiedenem Grade wl. sind, am schwersten wohl die Thallsalze. — Gef.  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 23.68$  bis  $24.04$ . FINKENER. S. auch α) und γ).

γ) *Mit 62 Mol. H<sub>2</sub>O*. *Bzw. 24MoO<sub>3</sub>, 59H<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3H<sub>2</sub>O*. — Getrocknetes Ammoniumphosphormolybdat wird in einer Schale mit einem großen Überschuß starken Königswassers erhitzt. Wenn ein Zusatz neuer Säure nötig erscheint, wird nach Absetzenlassen die klare Lsg. abgegossen und frische Säure zugegeben, bis das  $\text{NH}_4$ -Salz verschwunden ist. Die Fl. wird zum Vertreiben der überschüssigen  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  abgedampft und die sehr konz. Lsg. stehen gelassen. Umkristallisieren (wobei stets Verlust stattfindet). — Große gelbe oktaedrische, leicht verwitternde Kristalle. GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

			GIBBS
$24\text{MoO}_3$	3456	73.31	73.13
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	3.01	3.12
$62\text{H}_2\text{O}$	1116	23.68	23.75
$24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 62\text{H}_2\text{O}$	4714	100.00	100.00

Die Verb. enthält wohl 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  weniger, die Formel ist dann  $24\text{MoO}_3, 55\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$ . GIBBS.

δ) *Mit ungewissem Gehalt an H<sub>2</sub>O*. *Bzw. 24MoO<sub>3</sub>, x-3H<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3H<sub>2</sub>O*. — Man verdünnt 300 ccm  $\text{HNO}_3$ , D. 1.48, mit dem gleichen Vol. W., löst darin 50 g Natriumphosphat, gießt zur k. gehaltenen Fl. eine k. gesättigte wss. Lsg. von 200 g käuflichem Ammoniummolybdat in dünnem Strahl unter

gutem Rühren, wäscht den Nd. durch wiederholtes Dekantieren mit h. etwas  $\text{HNO}_3$  enthaltendem W. aus, löst ihn durch Erwärmen mit Königswasser, entfernt durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad unter zeitweiligem Zusatz von wenig W. die Säure, löst den trockenen Rückstand in wenig W., filtriert von wenig ausgeschiedener Molybdänsäure ab, dampft die klare gelbe Lsg. auf dem Wasserbad ein, saugt nach Erkalten ab, wäscht mit wenig Eiswasser und kristallisiert zweimal aus  $\text{HNO}_3$ -haltigem W. um. — Zentimeterdicke orangegelbe Oktaeder, deren Lsg. durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter vollkommener Entfärbung (Abwesenheit von Luteosäure) der Fl. quantitativ gefällt wird. Tabellarische Zusammenstellung des Verhaltens der Säure gegen einige Salz-Lsgg. von Metallen und organischen Basen s. im Original (S. 424). — Gef.  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  im Mittel 23.89. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 406). — Derselbe (*Ber.* **20**, 1811; *J. B.* **1887**, 522) betrachtet die gewöhnliche gelbe Phosphormolybdänsäure als  $\text{OP}(\text{OMoO}_2 - \text{O} - \text{MoO}_2 - \text{O} - \text{MoO}_2 - \text{O} - \text{MoO}_2 - \text{OH})_3 = \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2$ . — Analytische Studien über die Phosphordodekamolybdänsäure, die Bedingungen ihrer Bildung und ihrer Abscheidung als Ammoniumsalz s. bei HUNDESHAGEN (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 141; *Chem. N.* **60**, 168, 177, 188, 201, 215; *J. B.* **1889**, 2353).

c)  $20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . *Phosphordodekamolybdänsäure*.  $\alpha$ ) *Mit 24 oder 41 oder 51 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Die durch Kochen von Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser erhaltene gelbe Lsg. setzt bei freiwilligem Verdunsten schöne gelbe trikline („doublement obliques“) Prismen ab, die 13.3%  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten (ber. für  $20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{H}_2\text{O}$  13.09). — Sie lösen sich äußerst leicht in W. und liefern bei freiwilligem Verdunsten tesserale Oktaeder mit 23.4%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für  $20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 51\text{H}_2\text{O}$  23.3). Dagegen scheidet sich die Säure aus sehr konz. und stark salpetersaurer Lsg. in rhombischen Kristallen mit 19.6%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für  $20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 41\text{H}_2\text{O}$  19.63) ab. — Wird die Säure mit  $\text{CaO}$  gemischt und bei beginnender Rotglut zuerst einem Strom von  $\text{H}_2\text{S}$ , dann einem Strom von  $\text{HCl}$  ausgesetzt, so entstehen  $\text{CaCl}_2$ , durch W. entziehbar, Apatit, durch  $\text{HCl}$  entziehbar, und kristallinisches  $\text{MoS}_2$ . — Scheint sechsbasisch zu sein. Fällt aus stark sauren Lsgg. der Salze des K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs, Tl und der organischen Alkaloide, nicht aus denen des Na und Li gelbe *Phosphormolybdate*. Die Schwermetallsalze werden aus hinlänglich sauren Lsgg. nicht gefällt. Über zwei anomale Silbersalze s. ds. Handb. **V**, 2, 194. Das Kalium- und das Thalliumsalz schmelzen bei dunkler Rotglut und kristallisieren beim Erkalten. — Alkalien zers. die Säure und die Salze unter B. von Molybdaten und von Diphosphorpentamolybdaten:  $20\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 + 15\text{MoO}_3$ . DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, 704; *J. B.* **1868**, 223). Vgl. WURTZ (*Diet. Chim.* *Paris* **2**, 445). SONNENSCHNIG (*J. prakt. Chem.* **56**, 302; *J. B.* **1852**, 724; *Ann.* **104**, 45; *J. B.* **1857**, 599). DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 404; *J. B.* **1866**, 794).

$\beta$ ) *Mit 52 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — PARMENTIER berechnet aus dem Gehalt der DEBRAY'schen Säure mit 23.4%  $\text{H}_2\text{O}$  52 (s. oben ber. 51) Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 23.6%) und macht über die Eigenschaften der Säure nachstehende Angaben. KIESER. Übergießt man die Säure  $20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 52\text{H}_2\text{O}$  mit einer geringen Menge von reinem und trockenem Ae., so löst sie sich schnell unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, der Ae. gerät ins Kochen. Fügt man überschüssigen Ae. zu, schüttelt und läßt wieder stehen, so sieht man zwei deutlich abgegrenzte Schichten: eine untere, stark gelb gefärbte, die sämtliche Säure enthält, und eine obere, fast farblose, nur aus Ae. bestehende, die sich durch Schütteln nicht mit der unteren mischen läßt. War die Säure nicht trocken oder der Ae. nicht wasserfrei, so bildet sich noch eine mittlere aus W. bestehende Schicht.

100 T. Ae. lösen bei

Temp.	0	8.1	19.3	27.4	32.9°
g der Verb.	80.6	84.7	96.7	103.9	107.9

Die äth. Lsg. ist schwerer als W.; bei 13° gesättigt. D. etwa 1.3; löst sich nicht in W.; A. löst sie in allen Verhältnissen. Die mit Ae. gesättigte Lsg. der Säure kann noch viel Säure, immer unter Wärmeentwicklung, lösen, aber es scheidet sich W. ab, das auf der Lsg. schwimmt. PARMENTIER (*Compt. rend.* 104, (1887) 686).

d)  $18\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $18\text{MoO}_3 \cdot x \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Phosphorluteo-*  
*molybdänsäure*. — 1. Eine warm gesättigte Lsg. des Kaliumsalzes in wenig W. wird mit dem fünffachen Volumen starken A. vermischt, dem man vorher die zur Bindung des K eben ausreichende Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt hat. Man setzt dann noch das gleiche Volumen Ae. zu, läßt einige Zeit in einer Kältemischung stehen, filtriert und läßt die Lsg., schließlich über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verdunsten. Tritt Grünfärbung ein, so setzt man einige Tropfen Bromwasser hinzu. — 2. Einige g des gelben Molybdänsäurehydrats werden mit 1 ccm sirupdicker Phosphorsäure und 50 ccm W. zum Sieden erhitzt, wobei zuerst b) auskristallisiert, das sich beim Stehen in mehreren Wochen wieder verflüssigt und dann eine Lsg. von d) bildet. — Lange durchsichtige orangefarbene hygroscopische Prismen, l. in W. wohl in jedem Verhältnis. Verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollkommen, löst sich dann in W. unverändert unter starker Erhitzung momentan auf. Tabellarische Zusammenstellung des Verhaltens gegen einige Salz-Lsgg. von Metallen und organischen Basen s. im Original (S. 425/26). KEHRMANN.

e)  $5\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Diphosphorpentamolybdänsäure*. — Die freie Säure läßt sich nicht durch Zers. der Salze [siehe bei c.a)] erhalten, weil letztere sich mit Säuren in freie Phosphorsäure und Salze von c.a) zersetzen:  $45\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 20\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Salze sind farblos oder fast farblos und perlglänzend. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser. DEBRAY. Über die  $\text{NH}_4$ -, K- und Na-Salze s. unten. Das ds. Handb. V. 2. 194 erwähnte Ag-Salz entsteht nach DEBRAY bei WURTZ (*Diet. Chim.* 2, 447) durch Doppel-Zers. Ist dasselbe unl.?

f) *Phosphormolybdänsäuren von nicht angegebener Zusammensetzung. Verschiedenes. Phosphormolybdate*. — Noch feuchte Molybdänsäure bildet beim Digerieren mit wenig  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eine citronengelbe, in W. unl. Verb. BERZELIUS. Bei anhaltendem Kochen löst sich ein Teil mit gelber Farbe und hinterbleibt beim Verdunsten der Lsg. als gelbbraune amorphe M., die sich in W. und A. mit gelber Farbe löst und bei stärkerem Erhitzen dunkler wird, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren. Jedoch hinterbleibt bei jedem Eindampfen, auch bei 100°, etwas gelbes, in W. unl. Pulver. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848. 48). — Bei größerer Menge von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  löst sich in der Wärme die zuerst gebildete gelbe Verb. zu einer farblosen Fl., die beim Abdampfen eine zähe wasserhelle sehr herb schmeckende, leicht in W. und in A. l. M. hinterläßt. Die alkoh. Lsg. ist gelb, wird beim Verdunsten blau und hinterläßt einen braunen undurchsichtigen Rückstand, der sich in W. wieder mit blauer Farbe löst. BERZELIUS. S. a. SVANBERG u. STRUVE. — Eine ähnlich wie Phosphorwolframsäure erhaltene Verb. gibt mit wenig Ae. eine schwere, ölge, mit mehr Ae. bzw. W. nicht in allen Verhältnissen mischbare Lösung. DIECKMANN (*Ber.* 20. 1452; *J. B.* 1887. 524). — Krist. und trockene Phosphormolybdänsäure lösen sich nicht in Ae., aber es bildet sich sofort eine schwere gelbe Fl., die ihre Färbung an W. abgibt, in Ae. jedoch ungelöst bleibt. Reines W. entzieht der gelben öligen Mischung sofort Phosphormolybdänsäure, mit Äther gesättigtes W. ist dazu nicht in stande. Sowohl der amorphe Rückstand der gelben Fl. als auch seine wss. Lsg. sind viel leichter reduzierbar als die gewöhnliche Phosphormolybdänsäure oder die entsprechende Lsg. Selbst das diffuse Tageslicht bildet im ersten Fall das blaue  $\text{Mo}_3\text{O}_7$ . Trocknet man aber die gelbe Fl. im Dunkeln, so kann man ein schuppiges Präparat erhalten, das, aus A. kristallisiert, aus reiner Phosphormolybdänsäure besteht (Darst. vollkommen reiner Phosphormolybdänsäure aus ihren Salzen). VERDA (*Chem. Ztg.* 30. 329; *C.-B.* 1906 I. 1528). — Gibt mit Roseochromchlorid  $\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_4\text{Cl}$  —  $2\text{H}_2\text{O}$  einem voluminösen blaßroten Niederschlag. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 23. 26; *J. B.* 1881. 237).

*Phosphormolybdate* bilden sich immer, wenn  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder ein l. Phosphat mit der Lsg. eines Molybdats zusammengebracht wird; die Ggw. einer freien

Säure ist nicht erforderlich. Sie entstehen auch, wenn ein Phosphat mit einem Molybdat zusammengeschmolzen wird, wenn in W. unl. Molybdate in  $H_3PO_4$  gelöst werden, wenn Molybdänsäure mit Alkaliphosphat digeriert wird und wenn unl. Phosphate und Molybdate zusammen mit einer verd. Säure behandelt werden. — Verlieren beim Erhitzen zuerst ihr Kristallwasser und lassen sich bei Vorsicht wasserfrei erhalten. Manchmal wird jedoch  $MoO_3$  verflüchtigt, selbst aus Salzen, die fixe Alkalien enthalten. Die Lsgg. in  $NH_3$  geben mit  $H_2S$  Sulfomolybdate (Unterschied von den Phosphorwolframat, die nicht zersetzt werden). GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

**E. Molybdän, Phosphor und Stickstoff.** E<sup>1</sup>. *Ammoniumhypophosphoromolybdat.*  $2(NH_4)_2O, 8MoO_3, 2H_3PO_2, 2H_2O$ . — Einem Gemisch von  $3(NH_4)_2O, 7MoO_3$  und  $Na_2PO_2$  wird HCl zugesetzt und kurze Zeit gerührt. Waschen des kristallinen Salzes mit k. W. — Farblose (wenn rein und frei von  $Mo_2O_5$ ) prismatische Kristalle, ll. in h. Wasser. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1883) 232).

			GIBBS (Mittel)
$2(NH_4)_2O$	104	7.31	7.18
$8MoO_3$	1152	80.89	80.97
$2H_3PO_2$	132	9.27	9.36
$2H_2O$	36	2.53	2.49
$2(NH_4)_2O, 8MoO_3, 2H_3PO_2, 2H_2O$	1424	100.00	100.00

E<sup>2</sup>. *Ammoniumphosphorosomolybdat.*  $4(NH_4)_2O, 24MoO_3, 4H_3PO_3, 25H_2O$ . — Eine Lsg. von  $H_3PO_3$  wird in eine k. starke Lsg. von  $3(NH_4)_2O, 7MoO_3$  gegossen. Waschen mit k. W. — Schwefelgelb; ll. in h. W. zu einer gelben Flüssigkeit. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 89; s. a. **18**, (1883) 237).

			GIBBS
$4(NH_4)_2O$	208	4.68	4.64
$25H_2O$	450	10.14	10.20
$24MoO_3$	3456	77.80	77.45
$4H_3PO_3$	328	7.38	7.71
$4(NH_4)_2O, 24MoO_3, 4H_3PO_3, 25H_2O$	4442	100.00	100.00

E<sup>3</sup>. *Ammoniumphosphorosophormolybdat.*  $9(NH_4)_2O, 72MoO_3, 2H_3PO_3, 3P_2O_5, 38H_2O$ . — Eine Lsg. von  $H_3PO_3$  und HCl wird mit einer Lsg. von Ammoniumphosphormolybdat ( $10MoO_3 : 2P_2O_5$ ) gemischt. — Grünlichgelber kristallinischer Nd., unl. in Wasser. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 96).

			GIBBS
$9(NH_4)_2O$	468	3.87	3.96
$72MoO_3$	10368	85.61	85.56
$2H_3PO_3$	164	1.35	1.50
$3P_2O_5$	426	3.52	3.58
$38H_2O$	684	5.65	5.58
$9(NH_4)_2O, 72MoO_3, 2H_3PO_3, 3P_2O_5, 38H_2O$	12110	100.00	

E<sup>4</sup>. *Ammoniumphosphormolybdate.* — SVANBERG u. STRUVE haben den gelben Nd., der beim Versetzen einer HCl- oder  $HNO_3$ -haltigen Lsg. von wenig Phosphat mit Ammoniummolybdat entsteht, zuerst eingehend untersucht und auf ihn als ein Mittel zum Nachweis der  $H_3PO_4$  hingewiesen. Die Ansichten der Forscher über das Ammoniumphosphormolybdat, vor allem über die Zus., weichen (oft sehr beträchtlich) voneinander ab. KIESER.

a)  $x(NH_4)_2O, 24MoO_3, P_2O_5, xH_2O$ . — Die Ammoniumsalze von  $24MoO_3, P_2O_5, 61H_2O$  enthalten aus saurer Lsg. abgeschieden auf 1 Mol.  $P_2O_5$  stets 24 Mol.  $MoO_3$  mit wechselnden Mengen Alkali. FINKNER (*Ber.* **11**, 1638; *Dingl.* **230**, 190; *J. B.* **1878**, 1048). — Der Nd. von Ammoniumphosphormolybdat besitzt eine wechselnde Zus., je nachdem er aus reiner

$H_2PO_4$  oder aus Salzgemischen, die neben  $H_2PO_4$  sämtliche in gewöhnlichen Ackererde- oder Pflanzenaschen-Lsgg. vorkommende Stoffe enthalten, durch Ammoniummolybdat abgeschieden wird. Im ersten Fall kommen auf 1 Mol.  $P_2O_5$  etwa 2 Mol.  $NH_3$ , im letzteren auf 1 Mol.  $P_2O_5$  3 Mol.  $NH_2$ . Das Verhältnis 1 Mol.  $P_2O_5$  : 2 Mol.  $NH_3$  fand sich auch bei Bestimmungen in einzelnen Salzen (Phosphaten des K, Ca, Fe<sup>+++</sup> und Phosphorsalz). KÖNIG (*Landw. Versuchsstat.* **26**, 360; *J. B.* **1881**, 1169). [Ob das Verhältnis  $24MoO_3$  :  $P_2O_5$  vorliegt, ist im Original nicht ausdrücklich gesagt, jedoch wohl anzunehmen. KIESER.] — Die Zus. des Nd. ist nach: VILLIERS u. BORG (*Compt. rend.* **116**, 989; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, 486; *J. B.* **1893**, 2086)  $3(NH_4)_2O, 24MoO_3, P_2O_5, 3H_2O$ ; nach BABBITT (*J. anal. appl. Chem.* **7**, 165; *C.-B.* **64** I, 957; *J. B.* **1893**, 2087)  $(NH_4)_6O_3, 24MoO_3, P_2O_5$ . — Das bekannte gelbe Ammoniumphosphormolybdat ist nach GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281)  $3(NH_4)_2O, P_2O_5, 24MoO_3, H_2O, 2(NH_4)_2O, P_2O_5, 24MoO_3, 16H_2O$ . Vgl. ferner: SPIESS (*Viertelj. Pharm.* **9**, 257); EGGERTZ (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 496); von LIPOWITZ (*Pogg.* **109**, (1860) 135); RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 573); FINKENER (*Ber.* **11**, (1878) 1638); GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, (1881/82) 317, 402); HUNDESHAGEN (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 141); FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 275); DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, (1868) 704); SALZER (*Ann.* **187**, 322; *J. B.* **1877**, 230); KÖNIG (*Landw. Versuchsstat.* **26**, 360; *J. B.* **1881**, 1169); ELIAS (*Dissert., Bern* **1906**). — S. auch das bei D,a), S. 955 angeführte.

b)  $3(NH_4)_2O, 22MoO_3, P_2O_5, 12H_2O$ . — Durch Fällen einer Lsg. von krist. Ammoniummolybdat in  $HNO_3$  mit  $H_3PO_4$ . RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 573; *Ber.* **10**, 1776; *J. B.* **1877**, 293). — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.5092 : 1 : 0.8466;  $\beta = 90^\circ 59'$ . Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001},  $\omega$ {111},  $\zeta$ {101},  $\xi$ {212}. (100) : (001) =  $^*89^\circ 1'$ ; (101) : (001) =  $^*59^\circ 42'$ ; (111) : (010) =  $63^\circ 1'$ ; (111) : (001) =  $62^\circ 20'$ ; (212) : (010) =  $75^\circ 43'$ . NORDENSKIÖLD (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1874**). S. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 882). — Die gelbe lufttrockene Verb. verliert über  $H_2SO_4$  W. völlig, ist dann bei  $100^\circ$  beständig, entwickelt bei  $120^\circ$  schon etwas  $NH_3$ . — Gef. 3.25%  $(NH_4)_2O$ , 86.45  $MoO_3$ , 3.90  $P_2O_5$ , 5.77  $H_2O$ , zusammen 100.37. RAMMELSBERG. S. a. GIBBS.

c)  $8(NH_4)_2O, 60MoO_3, 3P_2O_5, 12H_2O$ . Bzw.  $H_2O, 8(NH_4)_2O, 3P_2O_5, 60MoO_3, 11H_2O$ . — Dargestellt wie die Ammoniums Salze der Reihe  $22MoO_3 : P_2O_5$ . — Gelb, kristallinisch, wl. in Wasser. GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

	GIBBS				
8(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	416	4.29	} 6.52	4.12	} 6.50
12H <sub>2</sub> O	216	2.23		2.54	
60MoO <sub>3</sub>	8640	89.09	} 93.48	89.21	} 93.52
3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	426	4.39		4.31	

$8(NH_4)_2O, 60MoO_3, 3P_2O_5, 12H_2O$  9698 100.00

d)  $3(NH_4)_2O, 20MoO_3, P_2O_5, 3H_2O$ . Ammoniumphosphordekamolybdat von DEBRAY. — Von L. GMELIN (ds. Handb. 4. Aufl. **3**, 511), später von SVANBERG u. STRUVE (*J. prakt. Chem.* **44**, 291; *J. B.* **1847/48**, 945) beobachtet; erst SONNENSCHNIG (*J. prakt. Chem.* **53**, 342; *J. B.* **1851**, 349) erkannte  $P_2O_5$  als wesentlichen Bestandteil. — 1. Bildet sich stets, wo Molybdänsäure,  $NH_3$  und nicht überschüssige  $H_3PO_4$  in saurer Lsg., am besten in  $HNO_3$  zusammentreffen und scheidet sich als gelbes Pulver aus der farblos werdenden Fl. ab. Pyro- oder Metaphosphate an Stelle der Orthophosphate erzeugen den Nd. nicht, H. ROSE (*Pogg.* **76**, 26; *J. B.* **1847/48**, 945), oder doch nicht, bevor sie in Orthophosphat verwandelt sind. STRUVE (*J. prakt. Chem.* **54**, 288; *J. B.* **1851**, 615). Falls diese Umwandlung langsam erfolgt, so scheidet sich die Verb. aus dem  $HNO_3$ -sauren Gemisch von  $Na_4P_2O_7$  und Ammoniummolybdat in kleinen glänzenden Kristallen ab. DEBRAY. — 2. Durch freie Phosphordekamolybdänsäure aus stark sauren Lsgg. der Ammoniums Salze gefällt. DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, 704; *J. B.* **1868**, 225). Um den Nd. frei von beigemengter Molybdänsäure zu erhalten, löst LIPOWITZ (*Pogg.* **109**, 135; *J. B.* **1860**, 618) 2 T. reine Molybdänsäure und 1 T. Weinsäure in 15 T. W. bei gelinder Wärme, fügt 10 T.  $NH_3$ , D. 0.97, dann 15 T.  $HNO_3$  hinzu, erhitzt zum Sieden, wobei sich  $\frac{1}{15}$  der Molybdänsäure ab-

scheidet, filtriert, erhitzt das Filtrat, das weder durch Säuren noch beim Kochen getrübt wird, und fügt auf 100 T. Filtrat 1 T.  $H_3PO_4$  hinzu. Der sogleich entstehende gelbe Nd. ist mit 2%  $HNO_3$  enthaltendem W. zu waschen und neben  $H_2SO_4$  zu trocknen. LIPOWITZ. S. a. SELIGSOHN (*J. prakt. Chem.* **67**, 470; *J. B.* **1856**, 375). — Kanariengelbes, auch bei starker Vergrößerung amorphes Pulver. SVANBERG u. STRUVE. — Verliert unter Rotglut bei Luftabschluß sämtliches  $NH_3$  und W. und hinterläßt einen teils braunen oder grauen, teils grünen Rückstand, der in h. konz.  $HNO_3$  leicht unter Entw. roter Dämpfe mit gelber Farbe, bis auf einen blaugrauen Rückstand l. ist. Die gelbe Lsg. wird beim Erkalten farblos, beim Erwärmen wieder gelb und liefert beim Eindampfen kleine gelbe Rhomboeder, die an der Luft zerfließen und dann Reguläröktaeder [wohl Phosphordekamolybdänsäure, vgl. S. 956] absetzen. SVANBERG u. STRUVE. — Kaum l. in W. oder wss. Säuren, ll. in wss.  $NH_3$  und Alkalien. SVANBERG u. STRUVE. Bei Ggw. von überschüssigem Ammoniummolybdat fast unl. in verd.  $NH_3$ . Unl. auch in einer schwach sauren Lsg. des Ammoniumnitrats. E. RICHTER (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 471). Viel Essigsäure beschleunigt die Fällung. STRUVE. Dagegen wirken lösend oder beeinträchtigen die Ausscheidung, selbst bei Ggw. von Ammoniummolybdat und freier  $HNO_3$ :  $HCl$ ,  $NH_4Cl$  und andere Metallchloride, Weinsäure, große Mengen von Ammoniumoxalat und -citrat; bei Ggw. überschüssiger Phosphorsäure wird die Verb. überhaupt nicht erhalten. S. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 446), KÖNIG (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 307). Nach SONNENSCHNEIN wirken lösend sehr viel W. oder A. Ätzcalkalien, Alkalikarbonate, Ortho-, Pyro- und Metaphosphate der Alkalien,  $Ba_3B_4O_7$ ,  $Na_2S_2O_6$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $Na_2C_2O_4$ ,  $Na_3AsO_4$ ,  $Na_3AsO_3$ ,  $KNaC_4H_4O_6$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4$ ,  $H_3PO_4$  und konz.  $H_2SO_4$ , — dagegen nicht Ammoniummolybdat,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KH_2C_2O_4$ ,  $KHC_2O_4$ ,  $KNO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ ,  $NaBr$ ,  $NaNO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_3BO_3$ ,  $H_6C_4O_6$ ,  $H_2C_2O_4$  und verd.  $H_2SO_4$ . — Es ist nicht angegeben, ob SONNENSCHNEIN den fertig gebildeten Nd. mit diesen Verbb. behandelte, oder sie vor der Fällung zusetzte. KRAUT.

	SVANBERG u. STRUVE Bei 100°		SONNENSCHNEIN Bei 120°			NUTZINGER Bei 100°		LIPOWITZ Neben $H_2SO_4$	SELIGSOHN Bei 100°
$3(NH_4)_2O$	156	4.80					3.48	3.57	
$20MoO_3$	2880	88.62	86.70	86.11	85.42	92.70		90.74	
$P_2O_5$	142	4.37	3.63	3.02	2.93	3.12	3.82	3.61	
$3H_2O$	72	2.21						3.14	

3250 100.00

$3(NH_4)_2O, 20MoO_3, P_2O_5, 3H_2O$

NUTZINGER (*Pharm. Viertelj.* **4**, 549; *J. B.* **1855**, 374). SVANBERG u. STRUVE fanden außerdem 9.49, SONNENSCHNEIN 10.91 bis 11.40, SELIGSOHN 5.76%  $NH_3 + H_2O$ . — DEBRAY, der obige Formel angab, veröffentlichte keine Analyse.

e)  $3(NH_4)_2O, 18MoO_3, P_2O_5, 14H_2O$ . — Aus der Mutterlauge des Salzes  $3BaO, 24MoO_3, P_2O_5, xH_2O$  durch Versetzen mit verd.  $H_2SO_4$ , Abfiltrieren vom  $BaSO_4$  und Sättigen mit festem gepulvertem  $NH_4Cl$ . Man läßt den kristallinischen Nd. nach Waschen mit k. W. und Lösen in wenig lauwarmem W. in der Luftleere über  $H_2SO_4$  kristallisieren. — Orangerote dicke prismatische Kristalle. Die wss. Lsg. hält sich bei gewöhnlicher Temp. einige Tage unverändert; in der Wärme trübt sie sich bald unter Ausscheidung von d). KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, 406; *J. B.* **1894**, 655).

	KEHRMANN			
$NH_3$	3.24			3.34 3.40
$MoO_3$	82.49	83.82	83.66	
$P_2O_5$	4.52	4.54	4.60	
$H_2O$	9.74			

$3(NH_4)_2O, 18MoO_3, P_2O_5, 14H_2O$  99.99

f)  $3(NH_4)_2O, 16MoO_3, P_2O_5, 14H_2O$ . — Wurde bei der Darst. von h) erhalten. — Weißer kristallinischer Nd., unl. in k., l., jedoch unter Zers., in viel sd. Wasser. GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

			GIBBS
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156	5.46	5.25
$16\text{MoO}_3$	2304	80.73	
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	4.97	5.19
$14\text{H}_2\text{O}$	252	8.84	8.91

$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 16\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 14\text{H}_2\text{O}$  2854 100.00

g)  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$ . a) *Mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ .* — Man löst  $\text{MoO}_3$  in kleinen Portionen in der h. Lsg. von Ammoniumphosphat und läßt erkalten. — Weiß, kristallinisch; nach Eindampfen des Filtrats farblose Kristalle. GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, (1882) 402).

			GIBBS (Mittel)
$5(\text{NH}_4)_2\text{O}$	260	12.32	12.32
$10\text{MoO}_3$	1440	68.24	
$2\text{P}_2\text{O}_5$	284	13.46	13.26
$7\text{H}_2\text{O}$	126	5.89	6.29

$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 7\text{H}_2\text{O}$  2110 100.00

β) *Mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{NH}_4\text{PO}_3, 10\text{MoO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ . Ammoniummonometaphosphormolybdat.* — Bleibt beim Verdampfen der mit  $\text{NH}_3$  neutralisierten und mit  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$  versetzten Lsg. der glasigen Phosphorsäure als farbloses Gummi zurück, das sich nach einiger Zeit in eine kristallinische M. umwandelt. — Durch Umkristallisieren farblose, in W. ll. tafelförmige Kristalle. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, 116; *J. B.* **1885**, 535).

				GIBBS
$5(\text{NH}_4)_2\text{O}$	260	12.12		12.19
$10\text{MoO}_3$	1440	67.10	80.33	66.78
$2\text{P}_2\text{O}_5$	284	13.23		13.41
$9\text{H}_2\text{O}$	162	7.55		7.62

$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 9\text{H}_2\text{O}$  2146 100.00 100.00

h)  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{H}_2\text{O}$ . *Ammoniumdiphosphorpentamolybdat.* — 1. Man löst d) in  $\text{NH}_3$  und läßt freiwillig verdunsten. Hierbei scheidet sich zuerst h), dann fast phosphorsäurefreies  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  ab. Erwärmen bei der Darst. ist zu vermeiden. Zum Umkristallisieren kann man das Salz durch Übergießen mit wenig h. W. und ein wenig  $\text{NH}_3$  lösen. ZENKER (*J. prakt. Chem.* **58**, 256; *J. B.* **1853**, 355). Nach DEBRAY bei WURTZ (*Dict.* **2**, 447) kristallisiert zuerst  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ , dann d). — 2. Man löst Ammoniummolybdat und wenig Ammoniumphosphat in W. und läßt verdunsten, ZENKER, oder man löst beide Salze in solchem Verhältnis, daß auf 5 Mol.  $\text{MoO}_3$  2 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kommen und dampft ein. DEBRAY, GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, (1882) 402), oder man löst h. und läßt erkalten. WERNCKE (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 12). Aus der Lsg., die nicht über 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  enthält, kristallisiert beim Erkalten nur Ammoniumphosphat; enthält sie 5 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , und läßt man sie mit  $\text{NH}_3$  übersättigt neben  $\text{CaO}$  stehen, so erscheint zuerst h), dann  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . WERNCKE (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 12).

Zolllange glasglänzende, anscheinend trikline Säulen, ZENKER; perlglänzend, DEBRAY; seidenglänzende Garben von Nadeln, ZENKER; glasglänzende prismatische Kristalle. GIBBS. Trocken in verschlossenen Gefäßen und auch in trockner Luft beständig, wird feucht leicht trübe und löst sich dann nicht mehr vollständig in W. — Beim Glühen hinterbleibt ein blaugrauer bis schwarzer, nur stellenweise gelber Rückstand, der durch Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  nur teilweise gelb wird. ZENKER. — Ll. in h., weniger ll. in k. Wasser. ZENKER; GIBBS. Die Lsg. reagiert schwach sauer; beim Kochen oder längeren

Stehen an der Luft bei mittlerer Temp. entweicht  $\text{NH}_3$ , und es scheidet sich ein weißer den Gefäßwänden anhaftender Nd. ab, l. in  $\text{NH}_3$ . ZENKER. Liefert mit Säuren d), setzt sich beim Schmelzen mit der ber. Menge  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{NaNO}_3$  um. DEBRAY. — S. a. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 33).

			ZENKER	WERNCKE
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156	13.63	13.50	13.45
$5\text{MoO}_3$	720	62.94		
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	12.41	12.58	12.63
$7\text{H}_2\text{O}$	126	11.02	11.28	11.06
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{H}_2\text{O}$	1144	100.00		

Obige Formel, die von ZENKER herrührt, wurde von DEBRAY, der jedoch keine Analysen veröffentlichte, bestätigt.

i)  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  und 1 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  neben g). FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 33).

		FRIEDHEIM	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	11.40	10.51	10.79
$\text{MoO}_3$	63.15	63.08	
$\text{P}_2\text{O}_5$	15.57	16.14	
$\text{H}_2\text{O}$	9.88	10.00	
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$	100.00		

F. Molybdän, Phosphor und Halogene. a)  $\text{MoCl}_4, \text{PCl}_5$ . — Beim Erhitzen von b) als metallglänzende M., l. in W. mit fast schwarzer Farbe. CRONANDER (*Bull. soc. chim.* [2] 19, (1873) 500).

b)  $\text{MoCl}_4, 2\text{PCl}_5$ . — Bei Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf  $\text{MoCl}_5$  oder  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Im letzteren Falle entstehen gleichzeitig Cl und  $\text{POCl}_3$ . — Bläulich, schwach metallglänzend, nicht kristallinisch. Liefert beim Erhitzen a). L. in W. braun. CRONANDER.

a)		CRONANDER		b)		CRONANDER	
Mo	96	21.50		Mo	96	14.65	16.07 16.68
P	31	6.94	5.70 6.35	2P	62	9.47	8.57
9Cl	319.5	71.56		14Cl	497	75.88	
$\text{MoCl}_4, \text{PCl}_5$	446.5	100.00		$\text{MoCl}_4, 2\text{PCl}_5$	655	100.00	

c)  $\text{MoCl}_5, \text{PCl}_5$ . — 1.5 g  $\text{MoO}_3$  und 10 g  $\text{PCl}_5$  werden in einer zugeschmolzenen und mit Cl gefüllten Röhre auf  $175^\circ$  erhitzt. Weiteres siehe Original. Es wird schließlich eine farblose Fl.,  $\text{POCl}_3$  und festes c) erhalten. — Grünlich-schwarz, sehr leicht zersetzlich. SMITH u. SARGENT (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 384).

		SMITH u. SARGENT		Mittel	
Mo	19.11	19.17			19.17
P	6.43	6.84	6.67		6.76
Cl	73.65		73.47	73.14	73.31
$\text{MoCl}_5, \text{PCl}_5$	99.99				99.24

d)  $\text{MoCl}_5, \text{POCl}_3$ . — Beim Erhitzen von 3 Mol.  $\text{PCl}_5$  mit 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf  $170^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr. — Schwarzgrüne säulenförmige Kristalle, die sich an der Luft schnell zersetzen. Schm. (nach Waschen mit  $\text{CS}_2$  und Trocknen in  $\text{CO}_2$ ) bei  $125^\circ$  bis  $127^\circ$ . Sd. gegen  $170^\circ$  und zers. sich in  $\text{COCl}_2$  und sublimierendes  $\text{MoCl}_5$ . L. in  $\text{CS}_2$ , unl. in Chloroform und Benzol. PIUTTI (*Gazz. chim. ital.* 9, 538; *J. B.* 1879, 288).

		PIUTTI				
Mo	96	22.48	22.6	23.2	23.0	22.8
P	31	7.26	7.15	7.35	7.26	7.4
O	16	3.76				
8Cl	284	66.5	66.5	66.5	66.9	66.7
$\text{MoCl}_5, \text{POCl}_3$	427	100.0				

e) *Molybdänbromphosphat*.  $\text{Mo}_3\text{OBr}_4\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Die alkal. Lsg. von  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  färbt sich mit überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gelb und wird gelb gefällt. Der Nd. läßt sich nicht waschen, nach dem Pressen ist er rot, bei  $100^\circ$  getrocknet graugelb. Die Lsg. wird bei längerem Kochen graugelb gefällt. (Bedarf erneuerter Untersuchung.) ATTERBERG.

	Gepreßt, bei $100^\circ$		ATTERBERG
3Mo	288	35.91	36.86
O	16	2.00	
4Br	320	39.90	41.86
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	17.70	17.49
$2\text{H}_2\text{O}$	36	4.49	
$\text{Mo}_3\text{OBr}_4\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	802	100.00	

## Molybdän und Bor.

**A. Molybdänborid.**  $\text{Mo}_3\text{B}_4$ . — Bei der Einw. des elektrischen Stromes auf die Mischung von Mo mit Bor im elektrischen Ofen. — Kristallinisch. D. 7.105, Härte 9. Schmilzt sehr hoch. Wird durch Säuren nicht leicht angegriffen. TUCKER u. MOODY (*J. Chem. Soc.* **81**, 14; *C.-B.* **1902** I, 396; *Proc. Chem. Soc.* **17**, 129; *C.-B.* **1901** II, 14). — S. a. Du JASSONNEIX (*Compt. rend.* **143**, 169; *C.-B.* **1906** II, 668); WATTS (*Bull. Univ. Wisconsin* Nr. **145**, (1906) 255; *C.-B.* **1908** I, 598).

**B. Molybdän, Bor und Sauerstoff.** a) *Molybdänborat*. — Dunkelgrauer, beim Trocknen schwarz werdender, in W. unl., in wss. Borsäure wl. Nd. BERZELIUS.

b) *Molybdändioxyborate*. —  $\alpha$ ) Die Lsg. von  $\text{MoO}_2$  in HCl gibt mit Ammoniumborat einen rostgelben, in W. unl. Nd. —  $\beta$ )  $\text{Mo}(\text{OH})_4$  löst sich in sd. Borsäure zu einer gelben Fl., die beim Abdampfen unter Gelatinieren das normale Salz absetzt. BERZELIUS.

c) *Bormolybdänsäure*. — Borsäure löst beim Kochen mit W. Molybdänsäure und bildet, wenn die letztere vorwaltet, eine, gleich Terpentin, klebrige undurchsichtige Fl. Die Lsg. wird beim Erkalten milchig und gibt ein farbloses Filtrat, das beim Abdampfen farblose Kristalle hinterläßt. A. zers. diese in ein gelbes Pulver und in sich auflösende (sehr wenig  $\text{MoO}_3$  enthaltende) Borsäure. BERZELIUS. — S. a. MAURO (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 564).

## Molybdän und Kohlenstoff.

*Übersicht:* A. Molybdänkarbide, S. 963. — B. Dimethylmolybdat, S. 964. — C. Verbindungen von Molybdänoxyden mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure, S. 965. — D. Molybdändioxydicyanid, S. 967. — E. Molybdänrhodanidverbindungen, S. 967. — F. Verbindungen von Molybdänhalogeniden und Molybdänrhodaniden mit organischen Stoffen. F<sup>1</sup>. Von Molybdänchloriden, S. 968. — F<sup>2</sup>. Von Molybdänbromiden, S. 970. — F<sup>3</sup>. Von Molybdänjodiden, S. 971. — F<sup>4</sup>. Von Molybdänrhodaniden, S. 971.

**A. Molybdänkarbide.** a) *Von wechselnder Zusammensetzung*. — Mo löst in der Hitze viel C und scheidet ihn beim Abkühlen als Graphit aus. — Erhitzt man bei der Darst. des Mo nach (9) (S. 879) länger, so greift das Mo den Kohlentiegel an und karburisiert sich zu einer grauen spröden und sehr harten M., D. 8.6 bis 8.9 je nach dem Gehalt an C (2.54 bis 5.50%). — Von 2.5% C abwärts wird die Farbe weiß und die Sprödigkeit geringer. — Sättigt man Mo gerade mit C, so erhält man ein in feinen Nadeln kristallisierendes Karbid. — Das graue karburisierte Mo ritzt Quarz und Stahl leicht; schmilzt leichter als Mo und bildet, an der Luft geschmolzen, Dämpfe von Molybdänsäure. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). S. a. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1225; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 857).

b)  $\text{Mo}_2\text{C}$ . — 1. Man behandelt 250 g  $\text{MoO}_2$  und 50 g Zuckerkohle acht bis zehn Minuten mit 800 Amp. und 60 Volt. Verwendet man mehr C, so findet man ihn in Form von Graphit wieder. Der glänzend weiße kristallinische König

ist leicht spaltbar, die Kristalle sind leicht isolierbar. — 2. Ein schnell bereitetes Gemisch von 25 g  $\text{MoO}_3$  und 200 g  $\text{CaC}_2$  wird 5 bis 10 Minuten mit 900 Amp. und 50 Volt erhitzt; und die erkaltete M. in W. geworfen. — Längliche Prismen, D. 8.9. MOISSAN (*Compt. rend.* **125**, 839; *J. B.* **1897**, 653; *Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854).

MOISSAN					
	Nach (1)			Nach (2)	
Mo	94.12	93.82			94.32
Gebund. C	5.88	5.62	5.53	5.48	5.68
$\text{Mo}_2\text{C}$	100.00	99.44			100.00

Die erste Probe von (1) enthielt noch 0.17% Schlacke. MOISSAN.

c) *MoC*. — Ein Gemenge von 25 g geschmolzenem grob gepulvertem Mo, 25 g Al in kleinen Stücken und 0.2 g Petroleumkoks wird (nicht über 3 Minuten lang) mit 500 Amp. und 100 Volt erhitzt. Der Tiegel wird dabei mit einem Kohlendeckel fest verschlossen. Die Darst. geschieht in Wirklichkeit bei der Siedetemperatur des Al, und zwar in Ggw. von viel inzwischen sehr schnell gebildetem Aluminiumkarbid. Das Schmelzprodukt wird gereinigt. Zu dem Zweck wird der in Aluminiumkarbid eingebettete Klumpen für sich allein grob gepulvert und in der Kälte mit einem Gemisch aus gleichen Teilen konz. NaOH und KOH (heftige Gasentwicklung), dann in gleicher Weise 3 bis 4 Tage auf dem Wasserbad unter zeitweiser Erneuerung der Lauge behandelt, bis sich H nicht mehr entwickelt. Das zurückbleibende schwarze kristallinische Pulver wird auf dem Wasserbad 20 Stunden mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 : 1) unter mehrmaliger Erneuerung der Säure erwärmt, dann mit k. konz. HCl und endlich mit W. ausgewaschen. Der Rückstand (Gemenge von Mo und C) wird bei 100° getrocknet, und von Graphit durch ein feines Gasesieb und zum größten Teil durch Bromoform völlig befreit. — Graues Pulver, u. Mk. prismatische stark glänzende Kristalle. D.<sup>20</sup> 8.40. Härte 7 bis 8 (ritz leicht Glas und Quarz, nicht Rubin). Erhitzen in Ggw. von Luft oder O bildet  $\text{MoO}_3$  und  $\text{CO}_2$ . Verbrennt in Fl mit glänzendem Licht unter B. von  $\text{CF}_4$  und eines weißen Molybdänfluorids. Cl greift bei Rotglut an unter B. von Molybdänchloriden und amorpher Kohle. Br zersetzt bei höherer Temp., J nur oberflächlich. Ein Gemenge von HCl-Gas und Br-Dämpfen greift viel leichter an. Verbrennt auf geschmolzenem  $\text{KClO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$  leicht. Wird weder durch W. bei gewöhnlicher Temp. noch durch W.-Dampf bei 500° bis 600° angegriffen. — Säuren, mit Ausnahme von  $\text{HNO}_3$ , greifen schwierig an; wss. NaOH und KOH nicht, wenn die Verb. ganz frei von Al ist. MOISSAN u. HOFFMANN (*Ber.* **37**, (1904) 3324; *Compt. rend.* **138**, (1904) 1558).

MOISSAN u. HOFFMANN						
Mo	88.88	87.96	89.02	89.39	89.68	88.02
C	11.11	12.02	11.55			
$\text{MoC}$	99.99	99.98	100.57			

**B. Dimethylmolybdat.**  $\text{MoO}_4(\text{CH}_3)_2$ . — Man trägt in Methylalkohol, der auf dem Wasserbad am Rückflußkühler siedet, fein gepulvertes  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Portionen ein. — Weiße mikrokristallinische Tafeln, die sich am Licht bläulich färben. Fast unl. in Methylalkohol, wl. in Äthylalkohol und sll. in W. Die wss. Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus, läßt sich ohne sichtbare Zers. kochen und liefert beim Einengen eine in W. ll. amorphe glasartige Molybdänsäure. Kryoskopische Bestt. s. Original. ROSENHEIM u. BERTHEIM (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 427). Hydrolysiert in wss. Lsg. in Molybdäntrioxydhydrat und Methylalkohol. ROSENHEIM u. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 314).

ROSENHEIM u. BERTHEIM  
Gefunden

Berechnet	ROSENHEIM u. BERTHEIM Gefunden								
C 12.62				11.10		11.81		11.14	
H 3.18				3.61		3.45		3.25	
Mo 50.54	49.54	49.68	48.79	48.68	49.02	49.11	49.58	49.32	

**C. Verbindungen von Molybdänoxyden mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure.** C<sup>1</sup>. *Mit Essigsäure.* a) *Molybdänoacetat.* — Durch doppelte Affinität. — Dunkelgrauer, nach dem Trocknen schwarzer Nd., wl. in überschüssiger Essigsäure. BERZELIUS (*Pogg.* 6, (1826) 379).

b) *Molybdäniacetat.* —  $KC_2H_3O_2$  gibt mit wss.  $MoCl_3$  einen rostbraunen Nd., der an der Luft, ohne sich zu bläuen, zu einem dunkelbraunen Pulver austrocknet, und sich im nicht getrockneten Zustande in kochender Essigsäure zu einer gelben, beim Erkalten (durch Ausscheiden des normalen Salzes) gelatinierenden Fl. löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, (1826) 349).

c) *Molybdänessigsäure.* — Die Lsg. der Molybdänsäure in sd. Essigsäure ist bei Überschuf der ersteren trübe; das Filtrat gibt beim Abdampfen eine farblose Gallerte, die beim Verdunsten an der Luft gelb wird und zu einem gröblichen gelben Pulver zerspringt; swl. in W. mit gelber Farbe. BERZELIUS (*Pogg.* 6, (1826) 384).

C<sup>2</sup>. *Mit Oxalsäure.* a) *Molybdänooxalat.* — Dunkelgrauer Nd., wird beim Trocknen schwarz, wl. in überschüssiger Oxalsäure. BERZELIUS.

b) *Molybdänioxalat.* — Schiefst bei freiwilligem Verdunsten der wss. Lsg. in schwarzblauen Kristallen an. Aus ihrer Lsg. in W., die rot ist, fällt wss.  $NH_3$  ein blaß ziegelrotes basisches Salz, das sich in überschüssigem  $NH_3$  nicht löst. BERZELIUS.

c) *Blaues Molybdänioxalat.* — Blaue Lsg., die durch Abdampfen eine blaue M. liefert, und die beim Verdünnen mit wenig W. grün, mit mehr W. braun wird. HEYER (*Crell. Ann.* 1784 II, 14).

d) *Molybdänoxalsäuren.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Durch Digestion der Molybdänsäure mit wss. Oxalsäure. Die selbst bei Überschuf der Molybdänsäure farblose Lsg. gibt beim Verdunsten eine farblose Gallerte, die ohne weiteres Eintrocknen kristallinisch wird, und sich völlig in W., und, mit gelber Farbe, in A. löst. BERZELIUS. — Vgl. β). S. a. unter C<sup>3</sup>.

β)  $2MoO_3, C_2O_3, 3\frac{1}{2}H_2O$ . — Eine h. wss. Lsg. von 1 Mol. Oxalsäure löst fast 2 Mol.  $MoO_3, 2H_2O$  auf. Man setzt der auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampften Lsg.  $\frac{1}{2}$  Vol. konz.  $HNO_3$ , D. 1.4, zu, läßt mehrere Tage über  $H_2SO_4$  stehen, preßt die abgeschiedene M. auf Thon ab und stellt über KOH. — Weiß, mikrokristallinisch. Färbt sich am Tageslicht schnell blau. Ll. in W., l. in w. Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton, unl. in Ae. und Benzol. Beim Eindampfen der Lsgg. erhält man die Verb. nicht in kristallinischer Form zurück. — Konstitution:  $(CO_2-MoO_2OH)_2$ . ROSENHEIM u. BERTHEIM (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 436). Vgl. α).

ROSENHEIM u. BERTHEIM  
Gefunden

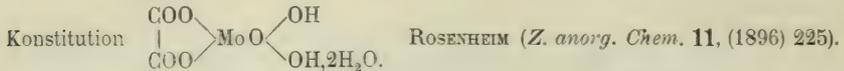
	Berechnet	ROSENHEIM u. BERTHEIM Gefunden			
$MoO_3$	68.09	67.67	67.89	68.03	67.46
$C_2O_3$	17.02	17.13	16.97	16.88	16.78

Über die Einw. von Oxalsäure auf die Leitfähigkeit von  $MoO_3, 2H_2O$ , s. GROSSMANN u. KRÄMER (*Ber.* 36, (1903) 1606).

γ)  $MoO_3, C_2O_3, 2$  oder  $3H_2O$ . — Man löst die sirupartige Fl., die beim Kochen von  $MoO_3$  mit wss. Oxalsäure entsteht, in mit  $HNO_3$  angesäuertem W. und läßt das Ganze in trockener Luft stehen. PÉCHARD (*Compt. rend.* 108, 1052; *C.-B.* 1889 II, 70). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 61). — Monokline Kristalle. Kristallographisches bei DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 466; *Z. Kryst.* 20, (1892) 279). Bleibt trocken am Lichte und im Dunkeln unverändert; wird feucht am Licht blau. PÉCHARD. Wird im direkten Sonnenlicht blau, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt, bekommt aber die ursprüngliche weiße Farbe im Dunkeln schnell wieder. ROSENHEIM. L. in

k., schneller l. in h. W. zu farbloser, stark saurer Lsg. Mit der Säurelösung auf Papier Geschriebenes bleibt in schwachem Licht unsichtbar, wird im Sonnenlicht indigoblau. Die Färbung im Licht verschwindet sofort in Berührung mit Wasser. Anwendung zur Herst. von Photographien. PÉCHARD. Überführungszahl des Anions  $n = 0.47; 0.48;$  (bzw. [vgl. Original]  $n = 0.24$ ). Molekulares Leitungsvermögen (18°).

v	125	250	500	1000	2000
$\mu_1$	123.7	147	170.7	190.7	
$\mu_2$		150.3	170	190.8	201



		PÉCHARD			
MoO <sub>3</sub>	144	57.5	58	57	58
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90	35.6	35	35	34.7
H <sub>2</sub> O	18	6.9	6.5	7.5	8
MoO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	252	100.0	99.5	99.5	100.7
		ROSENHEIM			
MoO <sub>3</sub>	144	53.33		53.27	
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	26.66		26.68	
3H <sub>2</sub> O	54	20.01			
MoO <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	270	100.00			

e) *Ammoniummolybdänoxalate*.  $\alpha$ ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Darst. s. bei  $\gamma$ ). — Weiße Krusten, die durch vorsichtiges Behandeln mit lauwarmem Wasser möglichst von den Nadeln befreit werden. ROSENHEIM.

		ROSENHEIM			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	12.62	12.82	13.04	
2MoO <sub>3</sub>	288	69.90	69.04	68.98	
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	17.48	18.06	18.17	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2MoO <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	412	100.00	99.90	100.19	

$\beta$ ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, 2C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O. — Aus  $\beta$ er in der Siedehitze mit MoO<sub>3</sub> abgesättigten Lsg. von NH<sub>4</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Feste Krusten wl. prismatischer Kristalle; gut umkristallisierbar. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 367). Überführungszahl für das Anion  $n = 0.40$ . ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 225).

		ROSENHEIM			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	9.83	10.12	10.14	
2MoO <sub>3</sub>	288	54.44	54.70	54.62	
2C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	27.22	27.12	27.23	
3H <sub>2</sub> O	54	8.51			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2MoO <sub>3</sub> , 2C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	538	100.00			

$\gamma$ ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. — Aus der in der Siedehitze mit MoO<sub>3</sub> abgesättigten Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> scheiden sich beim Eindampfen swl. weiße kristallinische Krusten ab [siehe  $\alpha$ ]. Weitere Anschüsse bringen daneben viel leichter l. glänzende Nadeln und die letzten Kristallisationen letztere allein. Beim Umkristallisieren zersetzen sich die weißen Krusten, die Nadeln kommen unverändert aus der Lsg. hervor und können so allein erhalten werden. — Beim Kochen mit Vanadinsäure färbt sich die Lsg. gelb, so daß ein neutrales Oxalat vorliegt. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 363).

		ROSENHEIM			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	18.18	18.13		18.19
MoO <sub>3</sub>	144	50.36		50.23	
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	25.18	25.02		25.14
H <sub>2</sub> O	18	6.28			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, MoO <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	286	100.00			

δ)  $(\text{NH}_4)(\text{OH})_2\text{MoO}(\text{OH})_3\text{C}_2\text{O}_3$ . — Darst. analog dem Kaliumsalz. —  
 δ<sup>1</sup>) Wasserfrei. — Gelb. — δ<sup>2</sup>) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Rot. Beim Erhitzen hinterbleibt unter Erglühen eine beträchtliche Menge N enthaltendes  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ . BAILHACHE (*Compt. rend.* **135**, (1902) 862; *C.-B.* **1903** I, 16).

C<sup>3</sup>. Mit Weinsäure. a) Molybdänotartrat. — Wie das Oxalat. BERZELIUS.

b) Molybdänitartrat. — Die wss. Lsg. trocknet zu einer blaßroten gummiartigen M. ein, die sich gern grün und blau färbt. Gibt mit Alkalien ohne Fällung dunkelrote Lsgg., die an der Luft farblos werden. BERZELIUS.

c) Molybdänweinsäure. — Die farblose Lsg. gibt beim Abdampfen eine blaue, nicht kristallinische, völlig in W. und in A. l. Masse. BERZELIUS.

In den Lsgg., die auf 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  oder  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$  enthalten, sind neutrale Salze zweibasischer komplexer Säuren anzunehmen, die jedoch in den stärkeren Verdünnungen infolge eintretender Hydrolyse zerfallen. Die Ansicht von GERNEZ, daß Weinsäure mit  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , je nach der Menge der zugesetzten Salzmoleküle, verschiedene Komplexe bildet, trifft bei den untersuchten Konz. nicht zu. Es ist sehr wahrscheinlich, daß  $\text{MoO}_3$  an die Karboxylgruppe gebunden ist. GROSSMANN u. KRÄMER (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 43). — Einw. von Weinsäure auf die Leitfähigkeit von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : GROSSMANN u. KRÄMER (*Ber.* **36**, (1903) 1606). — Anwendung der Messung des Drehungsvermögens auf das Studium der aus der Einw. von Mg- und Si-Molybdät auf Weinsäurelösungen entstehenden Verbb.: GERNEZ (*Compt. rend.* **108**, 942; **109**, 151, 769; *J. B.* **1889**, 325).

D. Molybdändioxydicyanid.  $\text{MoO}_2(\text{CN})_2$ . — B. und Eigenschaften siehe bei  $2\text{KCN} \cdot \text{MoO}_2(\text{CN})_2$ . PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

E. Molybdänrhodanidverbindungen. — Die Verbb. mit organischen Stoffen siehe unter F<sup>4</sup>. — a) Ammoniummolybdänhydroxyrhodanid.  $3\text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{Mo}(\text{OH})(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Beim Vermischen der wss. Lsgg. von 30 g Ammoniummolybdät und 100 g  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  (Gesamtvolumen höchstens 150 ccm) Ausscheidung eines feinen Kristallmehls, das auf Zusatz rauchender HCl schnell dunkelrot wird. Sind bei der Elektroreduktion mit höchstens 2 Amp. an einem sehr großen glatten Pt-Blech unter gutem Durchrühren pro 1 Mo 2 F durch den Elektrolyten gegangen, so wird die abfiltrierte Kathoden-Fl. in den Eiskasten gestellt. Das am nächsten Tage abgeschiedene Cl-haltige Rohmaterial (gelbe in W. spielend l. Kristalle, die durch rauchende HCl wieder gefällt werden) wird auf schwach saugender Nutsche dreimal mit eiskaltem W. ausgewaschen. Große Verluste, aber völlig chlorfrei. SAND u. MAAS (*Ber.* **40**, (1907) 4504; **41**, (1908) 1500, 1861). Über die Elektroreduktion vgl. a. SAND u. BURGER (*Ber.* **38**, (1905) 3387; **39**, (1906) 1761). — Auf Zusatz von Eisessig zu der Lsg. in wenig W. kristallisiert in der Luftleere b). — Gelbe Kristalle. SAND u. MAAS. Rhombisch. a:b:c = 0.6143:1:0.8943. Meist bipyramidal entwickelte Kristalle von o{111}, mit c{001}, r{101}. Zwillinge nach {021}. (111):( $\bar{1}$ 11) = \*94°42'; (111):(001) = \*59°40'; (111):( $\bar{1}\bar{1}$ ) = 53°41'; (001):(001) = 55°32'. STEINMETZ (*Z. Kryst.* **42**, (1909) 377). In der Luftleere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 2 bis 3 Stunden starker Gewichtsverlust und Übergang der Farbe in Tiefbraun (Gegensatz zu b)). — Gef. 3.85% H, 16.95 Mo, 61.74 SCN, 33.60 S, 12.79 C, 21.91 N (ber. 3.36, 16.85, 61.18, 33.77, 12.64, 22.14). SAND u. MAAS.

b) Ammoniummolybdänhydroxyrhodanidacetat.  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}(\text{OH})(\text{SCN})_6 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . —  $\text{MoZn}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{NH}_3$  wird mit 50% ig. Essigsäure gekocht. Man kristallisiert nach scharfem Absaugen nochmals aus Essigsäure um, wäscht mit verd. Essigsäure und dann einmal mit reinem W., verreibt auf Thon und trocknet einige Stunden in der Luftleere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Gelbe glänzende Kristalle. SAND u. MAAS. Rhombisch

pyramidal.  $a : b : c = 0.7255 : 1 : 0.6338$ . Kombination von  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $k\{0\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ . Am einen Ende ist  $r$  groß und  $g$  klein, am anderen  $k$  groß und  $\rho$  klein.  $(101) : (101) = *82^\circ 17'$ ;  $(011) : (0\bar{1}\bar{1}) = *64^\circ 44'$ ;  $(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 71^\circ 55'$ ;  $(110) : (011) = 71^\circ 41'$ ;  $(110) : (101) = 57^\circ 49'$ ;  $(101) : (011) = 50^\circ 30'$ . Unvollkommen spaltbar nach  $m$ .  $D = 1.654$ . V. ROSICKY (*Z. Kryst.* **42**, (1909) 376). Bleibt in der Luftleere über  $H_2SO_4$  gelb (Unterschied von a). Zll. in W. (saure Rk.), l. in Essigsäure, ll. in A., unl. in Bzl. und Äther. SAND u. MAAS.

	Berechnet		SAND u. MAAS Gefunden		
H	2.96	3.86			
Mo	16.68	16.65	16.83	16.65	16.81
SCN	60.55	59.10			
S	33.43	32.56			
C	16.68	16.47	16.84		
N	21.90	21.90	22.22	21.82	

**F. Verbindungen von Molybdänhalogeniden und Molybdänrhodaniden mit organischen Stoffen.** F<sup>1</sup>. Von *Molybdänchloriden*. a) *Mit Alkylammoniumchloriden*. — Aus Molybdänylchlorid und dem entsprechenden Aminchlorhydrat. NORDENSKJÖLD (*Ber.* **34**, (1901) 1572). Sämtliche folgenden Angaben von diesem.

a<sup>1</sup>) *Mit Methylammoniumchloriden*.  $\alpha$ )  $2N(CH_3)H_3Cl, MoOCl_3$ . — Gef. 7.42% N, 27.27 Mo, 49.19 Cl (ber. 7.82, 27.16, 50.21).

$\beta$ )  $2N(CH_3)_2H_2Cl, MoOCl_3$ . — Gef. 7.14% N, 25.06 Mo, 46.04 Cl (ber. 7.34, 25.16, 45.53).

$\gamma$ )  $2N(CH_3)_3HCl, MoOCl_3$ . — Gef. 6.58% N, 23.18 Mo, 43.28 Cl (ber. 6.85, 23.44, 43.35).

$\delta$ )  $2N(CH_3)_4Cl, MoOCl_3$ . — Gef. 6.69% N, 21.66 Mo, 40.29 Cl (ber. 6.40, 21.94, 40.57).

a<sup>2</sup>) *Mit Äthylammoniumchloriden*.  $\alpha$ )  $2N(C_2H_5)H_3Cl, MoOCl_3$ . — Gef. 7.53% N, 25.19 Mo, 45.65 Cl (ber. 7.34, 25.16, 46.53).

$\beta$ )  $2N(C_2H_5)_2H_2Cl, MoOCl_3$ . — Gef. 6.41% N, 21.80 Mo, 39.86 Cl (ber. 6.40, 21.94, 40.57).

$\gamma$ )  $2N(C_2H_5)_3HCl, MoOCl_3$ . — Erst bei stärkster Konz. als beinahe gallertartige, wahrscheinlich (vgl. Analyse) mit Triäthylaminchlorhydrat gemengte M. ausgeschieden. — Gef. 5.79% N, 18.22 Mo, 33.50 Cl (ber. 5.67, 19.45, 35.97).

b) *Mit Pyridin*.  $\alpha$ )  $2C_5H_5N.HCl, MoCl_3$ . — Man löst  $Mo(OH)_2(SCN)_3$ ,  $2C_5H_5N$  (S. 973) oder  $2C_5H_5N.SCN, Mo(OH)_2(SCN)_3$  (S. 973) in konz. HCl, kocht Rhodanverbindungen fort, dampft auf dem Wasserbad ein und läßt die konz. bräunliche Lsg. erkalten. — Hellgrüne Nadeln. — Gef. 21.43% Mo, 39.57 Cl (ber. 21.36, 39.49). ROSENHEIM u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148). — S. a. NORDENSKJÖLD.

$\beta$ )  $2C_5H_5N.HCl, MoOCl_3$ . — Man überschichtet Verb. F<sup>4</sup>, c,  $\gamma$ ) (S. 973) mit Aceton, leitet trockenes HCl hindurch, löst die gelbgrünen Kristalle, die unter Farbenumschlag der Lsg. nach Dunkelgrün erhalten werden, in wenig A., dem etwas rauchende HCl zugesetzt ist, in der Hitze, leitet durch das h. Filtrat nochmals einige Blasen von HCl und läßt langsam erkalten. — Sehr schön ausgebildete kuvertförmige grüne Kristalle, die nach dem Waschen mit einer äth. Lsg. von HCl kurze Zeit in der Luftleere getrocknet werden. — Gef. 26.05% C, 3.12 H, 5.91 N, 21.01 bzw. 20.85 Mo, 39.38 Cl (ber. 26.66, 2.66, 6.22, 21.33, 39.33). SAND u. BURGER (*Ber.* **39**, (1906) 1761); s. a. *Ber.* **38**, (1905) 3384.

$\gamma$ )  $Mo(OH)_3Cl_2.C_5H_5N$ . — Scheidet sich aus der beim Anreiben von  $\beta$ ) mit Sprit (wss. A.) erhaltenen Lsg. durch Hydrolyse nach schnellem Filtrieren ab. Nachwaschen mit Sprit. — Kleine hellkupferrote Kristalle. — Gef.

31.70%, Mo, 23.68 Cl, 22.05 C, 2.90 H, 4.75 N (ber. 32.32, 23.09, 20.20, 2.69, 4.71). SAND u. BURGER.

ε)  $\text{MoO}(\text{OH})\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Durch Umkristallisieren von ε) aus starker HCl. — 2. Aus Lsgg. der Komponenten für ε), aber im Verhältnis Mo:Pyridin = 1:1 bis 8:1, in starker HCl bei Zimmertemperatur. — Farblose Blättchen, beim Umkristallisieren aus HCl nadelförmig. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

ε)  $\text{Mo}(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Wie die Chinolinverbindung (S. 969) bei überschüssigem Pyridin (Mo:Py = 1:4) und Lösen der Komponenten (s. dort) in 10- bis 20%ig. HCl. — Weiße, kaum hygroskopische Blättchen. Durch Umkristallisieren aus starker HCl entsteht δ). WEINLAND u. KNÖLL.

WEINLAND u. KNÖLL				WEINLAND u. KNÖLL			
ε)	Berechnet	Gefunden		ε)	Berechnet	Gefunden	
Mo	27.39	27.9	27.4	28.2	Mo	20.70	20.5
Cl	30.35	30.0	30.4	29.2	Cl	30.58	30.2
N	4.01	4.0			N	6.05	6.0

ζ)  $\text{Mo}_3\text{O}_5(\text{OH})\text{Cl}_7 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus stark HCl-sauren Lsgg. der Komponenten für ε), aber im Verhältnis Mo:Py = 12:1 bei Zimmertemperatur über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 2. Als zweite Kristallisation aus einer Lsg. 8:1 (s. bei ε). — Farblose flache hygroskopische Prismen, die schnell durch oberflächliche Reduktion blau werden. WEINLAND u. KNÖLL.

η)  $\text{Mo}_5\text{O}_{17}(\text{OH})_2\text{Cl}_{18} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Wie bei Darst. (1) von ζ), aber beim Stehenlassen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte. Von sich zuweilen ausscheidender Trichlormolybdänsäure durch mäßiges Erwärmen befreit (die Säure löst sich schneller als das Salz). — Vier- und sechsseitige, meist gerade abgeschnittene Prismen; sehr hygroskopisch. Klar l. in W. (Gegensatz zu den anderen analogen Verbb.) WEINLAND u. KNÖLL.

WEINLAND u. KNÖLL				WEINLAND u. KNÖLL			
η)	Berechnet	Gefunden		η)	Berechnet	Gefunden	
Mo	32.27	31.8	32.6	Mo	43.70	43.8	43.7
Cl	27.81	27.4	27.0	Cl	32.28	31.8	32.3
N	1.57		1.8	N	0.71		0.84

c) *Mit Chinolin.* α)  $\text{Mo}(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — Die Lsg. von  $\text{MoO}_3$ , 2HCl (1 Mol.) in verd. HCl wird mit der des Chinolins (4 Mol.) in verd. HCl zusammengebracht. Findet hierbei sogleich Abscheidung statt (Gemenge von α) und β), so erwärmt man bis zur vollständigen Lsg. — Gelbliche Tafeln von rhombischem Umriss; ziemlich luftbeständig. Durch Umkristallisieren aus starker HCl entsteht β). WEINLAND u. KNÖLL.

WEINLAND u. KNÖLL			
	Berechnet	Gefunden	
Mo	13.87	13.8	14.3
Cl	20.49	20.0	20.4
N	4.06	4.0	

β)  $\text{MoO}(\text{OH})\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Durch Umkristallisieren von α) aus starker HCl. — 2. Aus Lsgg. von 1 bis 6 Mol.  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  und 1 Mol. Chinolin in starker HCl. — Farblose Blättchen, aus konz. HCl umkristallisiert farblose Nadeln. WEINLAND u. KNÖLL.

WEINLAND u. KNÖLL					
	Berechnet	Gefunden		Gefunden	
Mo	23.96	23.9	23.8	23.9	23.8
Cl	26.56	26.6	26.5		26.3
N	3.51	3.7			
					3.6

F<sup>2</sup>. Von Molybdänbromiden. a) Mit Pyridin. — 1. Aus Lsgg. der Komponenten in etwa 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger HBr erhält man bei 3 At. Mo: 1 Mol. Pyridin Verb. α), bei 1 At. Mo: 3 Mol. Pyridin β). Kristallisiert man β) aus etwa 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. HBr um, so erhält man α); setzt man jedoch Pyridinbromhydrat zu, so erhält man β) unverändert wieder. Erhitzt man β) vorsichtig im Reagenzrohr, so wird es rot, indem es Pyridinbromhydrat abgibt. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt das rote Salz und sublimiert bei stärkerem Erhitzen. Das geschmolzene rote Salz erstarrt beim Erkalten schön kristallinisch. α) und β) sind beide aus W. umkristallisierbar. Die wss. Lsg. von β) ist rot wie die des roten Salzes α). WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81). — 2. Die Verb. Mo(OH)<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N oder 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·HSCN, Mo(OH)<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub> (s. 973) werden analog wie bei Verb. F<sup>1</sup>, b, α) mit konz. HBr behandelt. Aus der h. Lsg. kristallisiert bei schnellem Abkühlen β), bei langsamem Erkalten α) aus; β) geht beim längeren Liegen an der Luft in α) über. ROSENHEIM u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148).

α) Mo(OH)Br<sub>4</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Oder C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·HBr, Mo(OH)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, bzw. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)HMo(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. — Flache rote Nadeln, WEINLAND u. KNÖLL; prismatisch. ROSENHEIM u. KOSS.

	Ber. für Mo(OH)Br <sub>4</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N		WEINLAND u. KNÖLL Gefunden			Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N·HBr, Mo(OH) <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>		ROSENHEIM u. KOSS Gefunden	
	Mo	18.76		18.4	19.4	18.6	Mo	18.11	
Br	62.48		62.1		62.5	Br	60.37		61.02
N	2.74		2.8	2.7		N	2.64		2.82

Nach ROSENHEIM u. KOSS an der Luft auf Thon getrocknet. Über Formel und Analyse s. Original.

β) Mo(OH)HBr<sub>4</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, bzw. MoBr<sub>3</sub>(OH)(Br<sub>2</sub>H)·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Oder 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·HBr, Mo(OH)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, bzw. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Mo(OH)<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Flache grüne, WEINLAND u. KNÖLL, gelbgrüne, ROSENHEIM u. KOSS, Nadeln.

	Ber. für MoBr <sub>3</sub> (OH)(Br <sub>2</sub> H)·2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N		WEINLAND u. KNÖLL Gefunden			Ber. für 2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N·HBr, Mo(OH) <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		ROSENHEIM u. KOSS Gefunden	
	Mo	14.29		15.2	14.0		Mo	13.25	
Br	59.49		59.0	58.7	59.5	Br	55.27		56.40 56.60
N	4.18			3.9		N	3.86		3.47 3.52

Nach ROSENHEIM u. KOSS aus konz. Bromwasserstoffsäure umkristallisiert und schnell auf Thon getrocknet. Über Formel und Analyse s. Original.

γ) Mo(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·2H<sub>2</sub>O. *Dipyridintetrabrommolybdät*. — Man fügt zu einer Lsg. des beim Erhitzen von MoO<sub>3</sub> im HBr-Strom entstehenden Gemenges in HBr, die mit Br erwärmt ist und nicht über 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub> HBr, kein Brom und kein fünfwertiges Mo enthalten darf, 2 bis 3 Mol. Pyridinbromhydrat auf 1 Mol. MoO<sub>3</sub> zu. Zur Erleichterung der Abscheidung kann man nach dem völligen Abkühlen etwa 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> HBr zugeben. — Gelbe flache Prismen. — Gef. 14.3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Mo, 50.4 Br, 4.8 N (ber. 14.91, 49.67, 4.36). WEINLAND u. KNÖLL.

b) Mit Chinolin. α) Mo(OH)Br<sub>4</sub>·C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N·2H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei (2) von β), doch mit 1 At. Mo auf 2 Mol. Chinolin. — Olivengrüne Nadeln. — Gef. 16.0<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Mo, 54.8 Br, 2.3 N (ber. 16.05, 53.49, 2.35). WEINLAND u. KNÖLL. — ROSENHEIM u. KOSS konnten diese Verb. nicht erhalten.

β) 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N·HBr, Mo(OH)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, bzw. (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Mo(OH)<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>. — 1. Aus Verb. F<sup>4</sup>, d) (s. S. 974) durch HBr. ROSENHEIM u. KOSS. — 2. Der bei der Darst. der tetrabrommolybdänigen Säure (s. S. 948) angeführten Lsg. wird Chinolinbromhydrat (1 Mol. auf 3 At. Mo), gelöst in wenig konz. HBr, zugesetzt.

WEINLAND u. KNÖLL. — Rotbraune, ROSENHEIM u. KOSS, rote, WEINLAND u. KNÖLL, Nadeln.

	Berechnet von		Gefunden	
	ROSENHEIM u. KOSS	ROSENHEIM u. KOSS	WEINLAND u. KNÖLL	WEINLAND u. KNÖLL
N	3.54	3.34	3.7	
Mo	12.25	12.12	12.1	
Br	50.63	50.94	50.6	

WEINLAND u. KNÖLL berechnen die Formel  $\text{MoBr}_3(\text{OH})(\text{Br}_2\text{H})_2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ ; doch liegt hier offenbar ein Rechenfehler vor. ROSENHEIM u. KOSS.

$\gamma$ )  $\text{MoO}(\text{OH})\text{Br}_3\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem beim Erhitzen von  $\text{MoO}_3$  im  $\text{HBr}$ -Strom entstehenden Gemenge wird durch Lösen in  $\text{HBr}$  und Erwärmen mit  $\text{Br}$  eine Lsg. hergestellt, der man Chinolinbromhydrat im Verhältnis von  $\text{Mo} : \text{Chinolin} = 3 \text{ At.} : 1 \text{ Mol.}$  bzw.  $4 : 1$  zufügt; es wird dann mäßig erwärmt, um etwa gebildetes Perbromid zu zerstören und abgekühlt. — Gelblichweiße Blättchen. Gleicht in ihrem Verhalten der Chlor-Verb. WEINLAND u. KNÖLL.

	Berechnet		WEINLAND u. KNÖLL Gefunden	
	Mo	17.98	16.6	17.6
Br	44.93	45.0	44.9	
O	2.60	2.6	2.8	

$\text{F}^3$ . Von Molybdänjodiden. a) Mit Pyridin.  $5\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HJ}, 2\text{MoJ}_4$ , bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5\text{H}_5\text{Mo}_2\text{J}_{13}$ . — Man kocht  $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  so lange, bis nur noch  $\text{HJ}$  entweicht, dampft auf dem Wasserbad ein und läßt die konz. schwarzbraune Lsg. erkalten. Aus konz.  $\text{HJ}$  umkristallisieren. — Schwarze glänzende Nadeln. Unl. in  $\text{W}$ . und in den üblichen organischen Solventien; Verb. des vierwertigen  $\text{Mo}$ . — Gef.  $3.01\%$  N,  $8.07 \text{ Mo}$ ,  $73.29 \text{ J}$  (ber.  $3.11, 8.56, 73.60$ ). ROSENHEIM u. KOSS.

b) Mit Chinolin.  $3\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HJ}, \text{Mo}_2\text{OJ}_6$ , bzw.  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3\text{Mo}_2\text{OJ}_9$ . — Darst. analog wie bei a) unter Anwendung von Verb  $\text{F}^4$ , d) (s. S. 974). — Aussehen und Verhalten wie a). ROSENHEIM u. KOSS.

	Berechnet		ROSENHEIM u. KOSS Gefunden	
	N	2.41	2.25	2.05
Mo	11.03	11.50	10.69	
J	65.65	65.77	65.32	

$\text{F}^4$ . Von Molybdänrhodaniden. a) Mit Alkohol.  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6, 3\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}]_2\text{H}_2, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Oder  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6, 3\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}]_2\text{H}_2, \frac{2}{3}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, \text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Lsg. des chlorhaltigen Rohmaterials von E, a) (S. 967) in absol. A. durch Fällen mit  $\text{Bzl.}$ ; zweimaliges Wiederholen der Operation. — Schön gelbes schweres Kristallpulver. Auf Zusatz von Eisessig zu der Lsg. in wenig  $\text{W}$ . kristallisiert in der Luftleere E, b). SAND u. MAAS (Ber. 40, (1907) 4508).

	Ber. für die Verb. mit		SAND u. MAAS Gefunden	
	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{2}{3}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, \text{H}_2\text{O}$		
Mo	16.72	16.83	16.84	16.92
SCN	60.63	61.1		61.90
S	33.45	33.73		33.28
C	14.63	15.43	15.01	15.64
H	3.48	3.59	4.10	3.86
N	21.95	22.11		21.98

b) Mit Äthylendiamin.  $\alpha$ )  $3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2.\text{HSCN}, \text{Mo}(\text{OH})(\text{SCN})_3$ , bzw.  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}(\text{HC}_2\text{H}_3\text{N}_2)_3$ . — Verb.  $\beta$ ) wird mit absol. A. übergossen. Die beim

Zuleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  unter schwacher Wärme-Entw. erhaltene vollständige Lsg. liefert mit Bzl. eine zähflüssige M., die nach dem Verdunsten des anhaftenden Bzl. und  $\text{NH}_3$  allmählich gelbe Kristalle ausscheidet. Abpressen auf Thon, Umfällen aus Sprit mit Bzl. — Gelbe ziemlich harte quadratische Prismen. Schmilzt unter Zers. bei  $128^\circ$ . — Gef. 15.06 bzw. 14.37% Mo, 22.67 C, 26.19 N, 4.61 H (ber. 14.89, 22.33, 26.07, 4.38). SAND u. MAAS (*Ber.* **41**, (1908) 1500).

β)  $3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HSCN} \cdot \text{Mo}(\text{OH})(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Verb. a) mit einer alkoh. Lsg. der gleichen Gewichtsmenge Äthylendiaminhydrat. Umsetzung unter starker Entw. von  $\text{NH}_3$ . — Schön gelbe perlmutterglänzende Blättchen aus dem Filtrat. Leicht aus Äthylendiaminhydrat umzukristallisieren. SAND u. MAAS (*Ber.* **40**, (1907) 4504; **41**, (1908) 1500).

	Berechnet		Gefunden SAND u. MAAS			
N	29.32	28.54	27.73	27.18	28.26	26.82
Mo	12.55	12.68		12.52		
H	5.80	5.62		5.50		
S	25.15	25.88				
C	25.10	24.80		24.82		

Die richtige Stickstoffzahl konnte nicht erreicht werden, weil die Verb. leicht extra komplex gebundenes Amin verliert, vgl. a. F<sup>4</sup>, a).

c) Mit Pyridin. α)  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HSCN} \cdot \text{Mo}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , bzw.  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2$ . — 30 g des gewöhnlichen Ammoniummolybdates werden an einem glatten Pt-Blech von 300 qcm Fläche mit 1.95 Amp.  $4\frac{2}{3}$  Stunden reduziert. Das mit überschüssigem Pyridin ausgeschiedene Öl wird mit 100 ccm A. kurz aufgeköcht, nach dem Erkalten des Gemisches werden 33 g der Verb. γ) abgesaugt. Das mit viel Ae. versetzte Filtrat bleibt über Nacht stehen, wobei aus dem abgeschiedenen Öl noch etwa 2 g der Verb. γ) auskristallisieren. Das Öl wird in verd. wss.  $\text{NH}_3$  gelöst, das Filtrat nach Zugabe von zerstoßenem Eis ganz allmählich unter gutem Rühren mit verd. HCl angesäuert. Die ersten Anteile der Verb. scheiden sich emulsionsartig aus, verwandeln sich aber bald in einen schweren kristallinischen Nd. Wenn erneuter Zusatz von HCl nichts mehr fällt, saugt man ab, wäscht mit W. und trocknet — Ausbeute 47 g — auf Thon an der Luft. Lösen in KOH und Einleiten von  $\text{CO}_2$  liefert eine deutlich kristallisierte gelbe Fällung, die nach Waschen mit W. und Trocknen auf Thon in der Luftleere die Zus. der reinen Verb. zeigt. — Gelb kristallinisch. Fast unl. in Ae. Löst man die Verb. in Alkalilauge, so wird ein Teil des Pyridins abgespalten. Die klare, kaum gelbe Lsg. zeigt starken Pyridingeruch und zers. sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines dunklen Hydrats, die sich erst allmählich vervollständigt (Fällung ist  $\text{MoS}_2$ -haltig). Gef. 12.86% Mo, 26.07 S, 41.00 C (ber. 12.60, 25.20, 40.94). SAND u. BURGER (*Ber.* **39**, (1906) 1761; **38**, (1905) 3384). Vgl. ferner bei β).

β)  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HSCN} \cdot \text{Mo}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , bzw.  $\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{HC}_5\text{H}_5\text{N}$ . — Man läßt eine mit Pyridin versetzte methylalkoholische Lsg. von α) langsam verdunsten. — Schwefelgelbe prismatische Kristalle. Schmilzt bei  $115^\circ$  zu einer braunen Fl. Ll. in Mineralsäuren, A. und Aceton. SAND u. BURGER.

	Berechnet		SAND u. BURGER Gefunden	
Mo	10.45	10.23	10.29	10.38
S	20.91	20.35		
C	46.62	46.40	46.33	
N	18.30	17.90		
H	3.49	3.74	4.07	

γ)  $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — 1. Man trägt in 10%ige wss. HSCN einen Überschuß von  $\text{MoO}_3$  ein (schon in der Kälte zeigt sich eine schwache Rotfärbung), kocht am Rückflußkühler, solange noch eine Rk. eintritt, filtriert und versetzt die tiefpurpurrote Lsg. tropfenweise mit Pyridin. Jeder Zusatz verursacht, solange kein Überschuß von Pyridin angewandt ist, die Abscheidung eines schwarzen Öles, das sich nach kurzem Stehen in eine schwarze Kristallmasse verwandelt. Werden die schwarzen Kristalle abfiltriert, so scheiden sich aus der Lsg. nach 24-stündigem Stehen braunrote Nadeln von gleicher Zus. ab. — 2. Schüttelt man die rote wss. Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in HSCN mit Ae. aus, versetzt die über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete äth. Lsg. mit Pyridin und kocht das hierbei sich abscheidende rotviolette Öl nach dem Abgießen des Ae. einige Minuten mit absol. A., so erhält man die braunroten Nadeln. ROSENHEIM u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148). — Darst. s. a. bei SAND u. BURGER (*Ber.* **39**, (1906) 1761). — Die schwarzen Kristalle geben beim Umkristallisieren aus W. die braunroten. ROSENHEIM u. KOSS. Läßt sich aus sd. A. gut umkristallisieren: braune diamantglänzende federförmige Kristallaggregate, Schmp.  $182^\circ$ . SAND u. BURGER. Die rotbraunen Kristalle schmelzen unscharf bei etwa  $180^\circ$  unter Zers., die schwarzen haben keinen deutlichen Schmelz- oder Zersetzungspunkt. Beide Formen sind wl. in W., unl. in A. und Ae. Zers. sich beim Kochen mit Alkali unter Abscheidung von braunem Molybdänpentoxydhydrat. — Ist eine Verb. des fünfwertigen Mo, wie durch Analyse und Umsetzungen bewiesen wird. ROSENHEIM u. KOSS.

		ROSENHEIM u. KOSS							
		Schwarze Kristalle			Rote Kristalle				
Mo	20.78	20.00	20.22	20.46	20.38	20.41	20.92	20.40	
O	6.92								
S	20.78		20.79			20.67			
C	33.77	33.22	33.35		34.54	34.06			
H	2.60	2.69	2.73		3.25	2.91			
N	15.15	15.15	15.13		15.28	15.10			
$\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	100.00								

	Berechnet	SAND u. BURGER	
		Gefunden	
Mo	20.78	20.63	20.70
SCN	37.66	37.73	37.99
C	33.76	33.45	
H	2.60	3.03	
N	15.15	15.20	15.04

δ)  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HSCN} \cdot \text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3$ , bzw.  $2\text{HC}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_5$ . — 1. Man löst γ) in HSCN. — 2. Man setzt zu der wss. Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in HSCN Pyridinrhodanhydrat. — Schwarze glänzende rhombische Kristalle. Durch W. zersetzt. L. in A. und in Chloroform mit dunkelroter Farbe. ROSENHEIM u. KOSS.

		ROSENHEIM u. KOSS		
		17.15	16.87	16.62
Mo	16.55			
O	5.54			
H	2.40		2.80	
S	27.58	27.70	28.15	
C	31.04		31.10	
N	16.89		16.46	

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_5$  100.00

ε)  $\text{MoOH} \cdot \frac{\text{SO}_4}{2} (\text{SCN})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — Die braune Verb. γ) wird mit 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen; es entsteht zunächst eine tief purpurrote Lsg., aus der sich bald Kristalle

abscheiden. — Glänzende schwarzgrüne Kristalle. — Gef. 19.17% Mo, 23.01 S (3 $\frac{1}{2}$  At.), 3.01 S (1 $\frac{1}{2}$  At.) 13.66 N (ber. 19.47, 22.72, 3.25, 14.19). SAND u. BURGER (*Ber.* **39**, (1906) 1761).

γ)  $2C_5H_5N.HSCN, Mo(SCN)_4, 3C_5H_5N, 2HCl$ , bzw.  $Mo(SCN)_6, 5C_5H_5N, H_2, H_2Cl_2$ . — Man leitet durch die Lsg. von α) in wenig Aceton trockenen HCl, bis eine Probe der sich dunkler färbenden Lsg. mit Ae. eine kristallinische Fällung gibt, vermischt jetzt mit Ae. und kristallisiert die an den Wänden sich abscheidende rein gelbe kristallinische M. aus A. um. — Sehr gut ausgebildete bernsteingelbe glänzende Kristalle. Schmp. 141°. SAND u. BURGER.

	Berechnet	SAND u. BURGER Gefunden	
Mo	10.50	10.36	
S	20.99	19.88	20.11
C	40.68	40.55	
H	3.33	3.11	
Cl	7.75	7.39	7.91

d) *Mit Chinolin.*  $Mo(OH)_2(SCN)_3, 2C_9H_7N$ . — Darst. analog c, γ). — Dunkelbraunrote Nadeln. Es wurde nur eine Form beobachtet. — Gef. 16.63% Mo, 12.71 N (ber. 17.07, 12.46). ROSENHEIM u. KOSS.

### Molybdän und Kalium.

*Übersicht:* I. *Kalium, Molybdän und Sauerstoff.* A. Kaliummolybdate (nach abnehmendem Gehalt an Mo im Verhältnis zu K), S. 974. — B. Kaliumpermolybdate, S. 977. — II. *Kalium, Molybdän und Stickstoff.*  $NKMoO(OK)_2$  oder  $NHMoO(OK)_2$  (?), S. 978. — III. *Kalium, Molybdän und Schwefel.* A. Kaliumsulfomolybdate (Spezialübersicht im Text), S. 979. — B. Kaliummolybdosulfat, S. 982. — C. Kaliummolybdänsulfite, S. 982. — D. Kaliummolybdänsulfate, S. 982. — E. Kaliumsulfomolybdat mit Kaliumnitrat, S. 983. — F. Ammoniumkaliummolybdänsulfit, S. 983. — IV. *Kalium, Molybdän und Selen.* S. 983. — V. *Kalium, Molybdän und Halogene.* A. Kaliummolybdänfluoride, S. 983. — B. Kaliummolybdänoxyfluoride, S. 984. — C. Kaliummolybdänchloride, S. 986. — D. Kaliummolybdänoxychloride, S. 987. — E. Kaliummolybdänoxybromide, S. 987. — F. Kaliumjodmolybdate, S. 988. — G. Kaliumperjodmolybdat, S. 990. — H. Kaliummolybdänchlorjodid, S. 990. — VI. *Kaliumphosphormolybdate.* A. Allein, S. 990. — B. Mit  $KNO_3$ , S. 992. — C. Mit Ammoniumphosphormolybdat, S. 992. — VII. *Kalium, Molybdän und Kohlenstoff.* A. Kaliummolybdänoxalate, S. 992. — B. Kaliummolybdäntartrate, S. 993. — C. Kaliummolybdäncyanverbindungen, S. 993. — D. Kalium, Molybdän, Kohlenstoff und Schwefel, S. 996.

I. *Kalium, Molybdän und Sauerstoff.* A. *Kaliummolybdate.* a)  $K_2O, 8MoO_3, 13H_2O$ . *Bzw.*  $H_2O, K_2O, 8MoO_3, 12H_2O$ . — 1. Man löst Kaliumtrimolybdat in einer Lsg. von l. Molybdänsäure, wobei sich plötzlich ein reichlicher kristallinischer Nd. abscheidet. Beim Erwärmen löst sich alles, und die filtrierte Lsg. setzt beim Erkalten stark glänzende Kristalle von a) ab. ULLIK (*Ann.* **144**, (1867) 320). — 2. Durch Einleiten von  $SO_2$  in die wss. Lsg. des Kaliumtetramolybdats (grünlichblaue Färbung infolge teilweiser Reduktion des  $MoO_3$ ) und Kristallisierenlassen über  $H_2SO_4$ . ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180). Etwas grünlich gefärbte Prismen. ROSENHEIM. Verhält sich beim Erhitzen wie das Natriumsalz. W. zers. unter Abscheidung eines weißen wl. Pulvers. ULLIK.

	Berechnet von		ULLIK	ROSENHEIM
	ULLIK	ROSENHEIM	(Mittel)	(Mittel)
$K_2O$	6.504	6.29	6.16	6.38
$MoO_3$	77.339	77.83		77.83
$H_2O$	16.157	15.97	16.30	
$K_2O, 8MoO_3, 13H_2O$	100.000	100.00		

b) und c).  $K_2O, 5MoO_3$  und  $K_2O, 4MoO_3$ . *Kaliumpenta- und -tetramolybdat.* — Versetzt man eine Lsg. von Molybdänsäure in  $K_2CO_3$  mit viel überschüssiger  $HNO_3$ ,

so entsteht ein reichlicher voluminöser Nd., aus dem h. W. verschiedene kristallinische Salze auszieht, während ein amorpher, bald leicht auswaschbarer (c), bald durchs Filter gehender Rückstand (b) bleibt. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Auch bei starker Glühhitze verflüchtigt sich kein  $\text{MoO}_3$ . Sowohl b) wie c) sind wasserfrei, b) bildet ein weit feineres Pulver als c). SVANBERG u. STRUVE.

Geschmolzen b)		SVANBERG u. STRUVE		Geschmolzen c)		SVANBERG u. STRUVE	
$\text{K}_2\text{O}$	94.2	11.57	12.47	$\text{K}_2\text{O}$	94.2	14.06	13.95
$5\text{MoO}_3$	720	88.43		$4\text{MoO}_3$	576	85.94	
$\text{K}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3$	814.2	100.00		$\text{K}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$	670.2	100.00	

d)  $\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$ . *Kaliumtrimolybdat*.  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie e), nur wird die Fl. nicht eingengt, sondern mit A. bis zur gerade dauernden Trübung versetzt. — Kleine seidenglänzende Nadeln. Luftbeständig. JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

		JUNIUS					
$\text{K}_2\text{O}$	16.78						
$\text{MoO}_3$	76.81	76.61	76.44	76.54	76.74	76.87	
$\text{H}_2\text{O}$	6.41	6.17	6.21	6.13	6.29	6.22	
$\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	100.00						

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — 1. Man übergießt f) mit k. W. und läßt unter häufigem Umrühren einige Tage stehen; erwärmt man, so erstarrt, besonders bei größeren Mengen, das Ganze bald zu einem dicken Brei von feinen Nadeln. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Akad. Handl.* **1848**, 11). — 2. Man versetzt eine Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit überschüssiger  $\text{HNO}_3$ . Bei längerem Stehen erscheinen außer d,  $\beta$ ) noch andere l. kristallinische und unl. amorphe Salze. Beim Waschen mit k. W. lösen sich zuerst die fremden kristallinischen Salze unter teilweiser Umbildung in d,  $\beta$ ). Behandelt man jetzt mit h. W., so löst sich d,  $\beta$ ) und scheidet sich aus dem Filtrat sehr langsam in seidenglänzenden Nadeln ab. SVANBERG u. STRUVE. — 3. Man trägt in sd. KOH Molybdänsäure ein, solange sie sich löst, filtriert und läßt stehen. STRUVE (*Bull. Acad. Petersb.* [7] **12**, (1869) 145). — 4. Man schmilzt 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  mit 2 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zusammen und kocht die erkaltete Schmelze wiederholt mit W. aus, wobei sie sich allmählich löst. Die Lsg. zersetzt sich aber bald und erstarrt in kurzer Zeit durch Abscheidung von  $\beta$ ). ULLIK.

Sehr feine seidenglänzende verfilzte biegsame Nadeln, SVANBERG u. STRUVE, DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 9). Luftbeständig. SVANBERG u. STRUVE. Verliert bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  völlig. ULLIK. Schmilzt beim Glühen, erstarrt beim Erkalten kristallinisch und ist dann auch in sd. W. fast unlöslich. Beim Erhitzen in H entsteht erst beim Schmelzen  $\text{MoO}_2$  (vgl. dieses). SVANBERG u. STRUVE. Das entwässerte Salz treibt beim Schmelzen mit Alkalkarbonat 16.82 (ber. 16.72) %  $\text{CO}_2$  aus. DELAFONTAINE. — Wl. in k. W., weit leichter l. in heißem, SVANBERG u. STRUVE, jedoch weit weniger als das Natriumtrimolybdat, ULLIK; scheidet sich erst nach Wochen einigermaßen vollständig wieder aus. SVANBERG u. STRUVE.

Lufttrocken		SVANBERG u. STRUVE		ULLIK
		Mittel		
$\text{K}_2\text{O}$	94.2	16.23	16.87	
$3\text{MoO}_3$	432	74.46		
$3\text{H}_2\text{O}$	54	9.31	9.59	9.51
$\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	580.2	100.00		

e)  $5\text{K}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Elektrolyse von 45 g  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  mit  $D_{A, \text{qcm}} = 1.7$  bis 2 Amp. Spannung 8 Volt, zuerst höher. Die noch alkal. Anoden-Fl. wird nach 30 Min. von einer geringen Ausscheidung eines wl. Salzes abfiltriert und eingengt. Sehr gute Ausbeute. — Wl. in k. Wasser. JUNIUS.

		JUNIS					
K <sub>2</sub> O	20.14						
MoO <sub>3</sub>	73.72	73.86		73.42		73.45	73.71
H <sub>2</sub> O	6.14	6.07	5.99	6.45	6.45	5.92	5.74
5K <sub>2</sub> O,12MoO <sub>3</sub> ,8H <sub>2</sub> O	100.00						

f) 3K<sub>2</sub>O,7MoO<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O. — 1. Versetzt man eine Lsg. von Molybdänsäure in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tropfenweise mit konz. HNO<sub>3</sub> oder HCl bis zur eben bleibenden Trübung, so kristallisiert f) bei konz. Lsgg. sehr bald, auch wenn sie noch alkal. sind, bei verdünnteren nach einiger Zeit. Das Salz läßt sich nicht waschen, sondern nur durch Pressen reinigen. SVANBERG u. STRUVE. — 2. Man löst Molybdänsäure in (selbst überschüssigem) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, verdampft fast zur Trockne und nimmt den Rückstand in der eben hinreichenden Menge h. W. auf. Beim Erkalten oder nach einigen Tagen Stehens setzt sich f) ab, zwischen Papier zu pressen. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] 23, (1865) 9). Nach SVANBERG u. STRUVE scheint so, wenigstens bei Anwendung nicht sehr überschüssigen Kaliumkarbonats, während des Erkaltes ein wl. Kristallpulver eines wasserärmeren Salzes zu entstehen, das 22.04% K<sub>2</sub>O und 3.72 H<sub>2</sub>O enthält.

Sechsseitige Prismen mit 4 vorherrschenden Seiten, auf den 2 schmalere Seiten sind Abstumpfungsfächen aufgesetzt. Schnell auskristallisiert mkr. Rhomboeder, die einander durchkreuzen. SVANBERG u. STRUVE. Bald längere isolierte Prismen, bald Rosetten von kurzen Säulen, von denen nur die Enden sichtbar sind. DELAFONTAINE. Monoklin prismatisch, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsals. a : b : c = 0.621 : 1 : 0.291. β = 90°25! Beobachtete Formen: b{010}, m{110} o{111}, σ{221}. Die mangelhafte Flächenausbildung gestattet nur angenäherte Messungen. (110):(010) = \*58°10'; (111):(010) = \*75°15'; (221):(010) = 66°52'; (111):(110) = \*60°50'; (111):(221) = 53°20'. MARGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 602). [Bei GROTH ist die Formel (MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>K<sub>3</sub>H<sub>3</sub>.(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>K<sub>2</sub>H<sub>4</sub> angenommen.] — Verliert beim Erhitzen sein H<sub>2</sub>O, schmilzt beim Glühen zu einem in der Hitze gelblichen Glase, DELAFONTAINE, erstarrt beim Erkalten kristallinisch und ist dann wl. in W. Nur ganz trocken oder unter seiner Mutterlauge beständig. Zerfällt, auch mit k. W., sehr leicht in h) und d). SVANBERG u. STRUVE. DELAFONTAINE.

Gepreßt	SVANBERG		DELAFONTAINE
	u. STRUVE		
3K <sub>2</sub> O	282.6	20.74	21.23
7MoO <sub>3</sub>	1008	73.98	73.03
4H <sub>2</sub> O	72	5.28	5.62
3K <sub>2</sub> O,7MoO <sub>3</sub> ,4H <sub>2</sub> O	1362.6	100.00	99.88

Nach SVANBERG u. STRUVE 4K<sub>2</sub>O,9MoO<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O. DELAFONTAINE machte obige Formel wahrscheinlich.

g) *Kaliumdimolybdat*. — Das von BERZELIUS als solches beschriebene, aber nicht analysierte Salz scheint, wenigstens teilweise, Kaliumtrimolybdat gewesen zu sein. Durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. MoO<sub>3</sub> mit 1 Mol. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhielten SVANBERG u. STRUVE eine weiße kristallinische M. Beim Schmelzen von 1 Mol. MoO<sub>3</sub> mit 2 Mol. KNO<sub>3</sub> wird nach ULLIK die Hälfte des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ausgetrieben und werden Nadeln gebildet. Sowohl SVANBERG u. STRUVES als ULLIKS Salze zerfallen jedoch mit W. unter B. von Kaliumtrimolybdat.

h) K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. *Normales Kaliummolybdat*. — 1. Man trägt feuchtes Kaliumtrimolybdat d,β) in Anteilen in eine Lsg. von KOH in 95%ig. A. und schüttelt in einer verschlossenen Flasche, wobei h) sich als Öl abscheidet, das, mit A. gewaschen, neben CaO und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kristallisiert wird. SVANBERG u. STRUVE. — 2. Man schmilzt gleiche Mol. MoO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zusammen, löst in h. W., trennt nach dem Erkalten die Lsg. von abgeschiedenem (nicht näher untersuchtem) sauren Salze und läßt sie neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. ULLIK. — 3. Man be-

handelt irgendein Ammoniummolybdat mit überschüssigem  $K_2CO_3$ , verdampft in der Wärme zum Sirup und läßt erkalten. Enthält  $K_2CO_3$ . SVANBERG u. STRUVE.

Vierseitige Prismen mit 2 Abstumpfungsf lächen auf den schmalere n Seiten aufgesetzt, SVANBERG u. STRUVE, gewöhnlich mkr. klein. ULLIK. Kapillaritätskonstante 198. TRAUBE (*Ber.* **24**, 3074; *J. B.* **1891**, 178). Schmilzt erst bei sehr starker Rotglut, fließt ruhig und erstarrt nach einigem Erkalten (kaum merkbar, ULLIK) kristallinisch, bei vollständigem Erkalten zerfällt es zu weißem Pulver. Zerfließt in feuchter Luft, zieht allmählich aus der Luft  $CO_2$  an und bildet andere Salze. Ll. in W., auch geglüht. SVANBERG u. STRUVE. ULLIK. Unl. in A., der es aus der konz. Lsg. als Öl abscheidet. SVANBERG u. STRUVE. — S. auch OHLY (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 40). [Ohne nähere Angaben der Zus. KIESER.]

Zwischen	Papier gepreßt	SVANBERG u. STRUVE		ULLIK
$K_2O$	94.2	39.55	39.66	40.10
$MoO_3$	144	60.45		
Wasser			3.74	1.12 bis 1.98
$K_2MoO_4$	238.2	100.00		

Enthält nach SVANBERG u. STRUVE  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ , nach ULLIK ist dieses mechanisch eingeschlossenes. DELAFONTAINE konnte das Salz nicht erhalten. Das von ihm beschriebene  $K_2MoO_4 \cdot 5H_2O$  ist nach ULLIK  $K_2O \cdot 2Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 14H_2O$ .

SVANBERG u. STRUVE erhielten, besonders bei Darst. (2) von d,  $\beta$ ) und bei Darst. von b) und c) mehrere andere Kaliummolybdate, so 1. ll. kleine sechsseitige, unter W. silberglänzende Tafeln; 2. wl. diamantglänzende spitze Rhomboeder, deren h. wss. Lsg. sich größtenteils unter B. von d,  $\beta$ ) zersetzt; 3. glänzende vierseitige Prismen, die sich bisweilen beim Erwärmen der salpetersauren Mutterlauge von b) und c) abscheiden. Auch DELAFONTAINE (a. a. O.) erwähnt zwei unter nicht angegebenen Umständen sich bildende Salze.

B. *Kaliumpermolybdate*. a)  $K_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 3H_2O$ . *Kaliumozotrimolybdat*. — Verb. A, d,  $\beta$ ) wird in 20% ig.  $H_2O_2$  gelöst; es scheidet sich in ganz geringen Mengen die amorphe Verb. aus; das Filtrat davon wird über  $P_2O_5$  eingeeengt und in die konz. Lsg. eine Spur des Ammoniumsalzes (S. 917) eingeeimpft. — Hellgelbe sehr kleine stark glänzende monokline Kristalle. Vollkommene Zers. und Entfärbung bei  $180^\circ$ . Verhalten der wss. Lsg. gegen Reagentien auf  $H_2O_2$  wie bei  $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_4 \cdot 12H_2O$  (s. S. 917). MUTHMANN u. NAGEL (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 73; s. auch *Ber.* **31**, (1898) 1836).

	MUTHMANN u. NAGEL			
$K_2O$	94	15.77	15.35	16.17
$3MoO_3$	432	72.48	71.98	72.19
O	16	2.67	2.58	2.46
$3H_2O$	54	9.06	8.96	9.29
$K_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 3H_2O$	596	99.98	98.87	100.05

b)  $KMoO_4$ . *Normales Kaliumpermolybdat*.  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Kaliumtrimolybdat wird umgeschmolzen, bis es zu einer hellen Substanz erstarrt. Die fein gepulverte M. wird mit 20% ig.  $H_2O_2$  versetzt (heftige Rk., Kühlung!). Aus der orangefarbenen Lsg. scheiden sich nach einigen Tagen die Kristalle aus. In der Luftleere bis zur Gew.-Konstanz getrocknet. — Mol.-Gew. gef. 203.79, 220 und 223 (etwa) (ber. 199). Trotzdem kommt dem Salz die doppelte Formel zu, da die Lsgg. verhältnismäßig gut leiten, mithin ein Zerfall des Salzes in Ionen anzunehmen ist. — Gef. 71.80, 72.25%  $MoO_3$  (ber. 72.34). MOELLER (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 561).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $H_2O$* . — Eine Mischung von Kaliumdimolybdat und  $H_2O_2$  wird auf  $100^\circ$  erwärmt und die Lsg. erkalten gelassen. — Monokline

Prismen. Wird beim Erhitzen ohne Volumvergrößerung weiß und gibt dann H<sub>2</sub>O und O ab. — Wl. in k. W., löslicher in w. Die Lsg. ist sehr beständig bei gewöhnlicher Temp., zersetzt sich langsam beim Kochen unter allmählichem Abscheiden von Kaliumdimolybdat. Swl. in A. Verhalten des A. wie beim entsprechenden Ammoniumsals (s. S. 919). PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537).

					PÉCHARD	
K <sub>2</sub> O	94	20	20.02	19.92		
2MoO <sub>3</sub>	288	61.28	61.12	61.4		
O	16	3.4	3.5	3.2	3.3	
4H <sub>2</sub> O	72	15.32	15.35	15.46	15.39	
<hr/>						
KMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	470	100.00	99.99	99.98		

MUTHMANN u. NAGEL (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 73) erklären die Analysen von PÉCHARD und MOELLER für falsch.

c) *Verbindungen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. c<sup>1</sup>) 6K<sub>2</sub>O, 16MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 13H<sub>2</sub>O. — Aus der durch Einw. von überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 3K<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O erhaltenen Lsg. Beim langsamen Verdunsten an der Luft sehr kleine Kristalle; größere, wenn die Lsg. bei etwa 30° verdunstet. (Bei der Darst. sorgfältiger Ausschluß von Staub, Papierfasern usw.) — Schwach gelbliche monosymmetrische tafelförmige Kristalle; Kombination von {001}, {110}, {010}, {hKl}. (110) : (110) = 55°44'; (110) : (001) = 64°54'. BAERWALD (*Dissert., Berlin 1885*). S. a. 18MoO<sub>3</sub>, 14NH<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 18H<sub>2</sub>O, S. 913.

			BAERWALD	
K <sub>2</sub> O		17.42	16.54	
MoO <sub>3</sub>		71.14	71.76	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		4.20	4.24	
H <sub>2</sub> O		7.23	7.46	
<hr/>				
6K <sub>2</sub> O, 16MoO <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 13H <sub>2</sub> O		99.99	100.00	

MUTHMANN u. NAGEL erklären die Analyse BAERWALDS für falsch.

c<sup>2</sup>) K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MoO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Saures Kaliumperoxydpermolybdat*. — Man fügt zu einer abgekühlten Lsg. von 1 Mol. KMoO<sub>4</sub> (erhalten nach PÉCHARD, siehe S. 977) 3 Mol. wss. KOH und 4 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%ige wss. Lsg.), zur dunkelroten Lsg. auf -10° bis -12° abgekühlten A. in solcher Menge, daß sich kein K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> absetzt (etwa 3 Vol.), saugt den flockigen ziegelroten Nd. auf einem mit Eis und NaCl abgekühlten Trichter fast bis zur Trockne ab, wäscht mehrmals mit A. und dann mit Ae. und trocknet auf einer abgekühlten Thonplatte. — Ziegelrot. Verliert trocken bei gewöhnlicher Temp. O und ändert die Farbe. Explodiert beim Zerreiben, ebenso beim Stehen durch Selbsterwärmung. Nicht hygroskopisch. Entwickelt mit W. energisch O unter Aufbrausen. Die wss. Lsg. ist rot und wird durch A. flockig gefällt. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **31**, (1898) 632, 2448). S. a. die von MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (a. a. O., 2448) beantworteten Einwände von MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 1836).

MELIKOFF u. PISSARJEWSKY		
	Berechnet	Gefunden
K <sub>2</sub> O	30.92	31.2
MoO <sub>3</sub>	47.36	47.15
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33.55	33.7

**II. Kalium, Molybdän und Stickstoff.** NKMoO(OK)<sub>2</sub>. Oder NHMoO(OK)<sub>2</sub> (?). — Aus KNH<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub>. — Weiß, etwas bräunlich. Verliert an der Luft schnell die bräunliche Farbe, gibt reichlich NH<sub>3</sub> ab. Sehr hygroskopisch, sl. in Wasser. ROSENHEIM u. JACOBSON (*Z. anorg. Chem.* **50**, 303; *C.-B.* **1906** II, 1236).

Berechnet für		ROSENHEIM U. JACOBSOHN								
NKMoO(OK) <sub>2</sub>	NHMoO(OK) <sub>2</sub>	1	2	3	4	5				
NH <sub>3</sub>	5.1	6.33	5.31	5.49	6.46	5.50	5.79	5.60	5.90	5.80
K	42.63	32.91	35.9	37.05	34.53	35.55	39.27	31.82	31.66	31.66
MoO <sub>3</sub>	52.27	60.76	52.11	51.97	53.2		50.23	58.28	57.44	

### III. Kalium, Molybdän und Schwefel.

A. *Kaliumsulfomolybdate*. *Übersicht:*  
 a) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>3</sub>, S. 979. — b) K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, S. 979. — c) 3K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>3</sub>, S. 979. — d) K<sub>2</sub>MoS<sub>3</sub>, S. 980. — e) KHMoS<sub>5</sub>, S. 980. — f) KMoS<sub>5</sub>, S. 980. — g) KMoS<sub>6</sub>, S. 981. — h) K<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>9</sub>, S. 981. — i) K<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, S. 981. — k) KHM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, S. 982.

a) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>3</sub> (?). — Man entzieht der wss. Lsg. von b) durch eine Säure nur einen Teil des K<sub>2</sub>S. Am besten ist Essigsäure, die bis zum Röten von Lackmus zugesetzt wird, weil ein Überschuß die Verb. a) nicht wie andere Säuren zersetzt. Bei freiwilligem Verdunsten der klaren, aber dunkler gefärbten Lsg. hinterbleibt, nach vorhergegangenem Gelatinieren, eine schwarzgraue glänzende M.; bei Anwendung von Essigsäure schlägt das gebildete Kaliumacetat aus der konz. Auflösung die Verb. als bräunlichgelbes Pulver nieder, das beim Trocknen grauschwarz und metallglänzend wird, und sich langsam in k. W. mit blaßgelber, schnell in sd. mit dunkelgelber Farbe löst. Fällt aus Aluminiumsalzen unter Freiwerden von H<sub>2</sub>S ein Gemenge von MoS<sub>3</sub> und von Al(OH)<sub>3</sub>. Verhält sich gegen Titansalze ähnlich. BERZELIUS.

b) K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>. — 1. Man erhitzt ein mit C bedecktes Gemenge von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit gleichviel S, etwas C und einem großen Überschuß von Molybdänglanz im hessischen Tiegel, zuerst nicht bis zum Glühen, dann 3 Stunden zum heftigen Glühen, solange sich noch SO<sub>2</sub> entwickelt, behandelt die schwarze poröse nicht geschmolzene M. mit W., wobei sie sich erhitzt, dampft das dunkelrote Filtrat bei 40° ab und trocknet die entstandenen Kristalle zwischen Papier. BERZELIUS. — 2. Bildet sich in geringer Menge bei Digestion von Molybdänglanz mit wss. K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. BERZELIUS. — 3. Man sättigt K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>S und dampft wie bei (1) ab. BERZELIUS. — 4. H<sub>2</sub>S fällt aus der Lsg. von 5 g K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> in 10 ccm W., die mit 50 ccm KOH, D. 1.44 bis 1.48, übersättigt ist, nach einiger Zeit schöne Kristalle aus. Besonders gute Kristalle wie beim entsprechenden Ammoniumsalz [vgl. S. 925]. KRÜSS (*Ann.* **225**, (1884) 1).

Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7651 : 1 : 0.5721. Kombination von a{100}, b{010}, r{011}, schmal p{110}, g{120}, o{111}. (110) : (100) = 37°25'; (120) : (100) = \*56°50'; (011) : (011) = \*59°33'; (011) : (110) = 80°23'; (011) : (120) = 65°26'. RAMMELSBURG (*Handb.* **1881**, I, 608). GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 662). Bei auffallendem Lichte cantharidengrün, bei durchfallendem rubinrot, von muscheligen grün gefärbtem Bruche; das Pulver ist dunkelrot, wird aber durch Drücken grün und glänzend. BERZELIUS. Schöne rote Kristalle mit grünem Flächenschimmer; isomorph mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>. HAUSHOFER bei KRÜSS. Wird beim Erhitzen unter Luftabschluß grau; bei Weißglut bleibt etwa 1/3 unzersetzt; der Rest wird zu einem Gemenge von MoS<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>S. BERZELIUS. Wird durch H allmählich und kontinuierlich bis zu einem Gemenge von Mo und Kaliumsulfid reduziert. KRÜSS u. SOLEREDER (*Ber.* **19**, (1886) 2729). L. in W. mit schön gelbroter Farbe. A. fällt die Lsg. fast vollständig, anfangs ein zinnoberrotes Pulver, dann in der Ruhe zinnoberrote Schuppen, die beim Trocknen metallgrün werden. Die überstehende alkoh. Fl. liefert beim Abdampfen dieselben Kristalle. — Gibt mit HCl 49.2 bis 49.5% KCl (ber. 49.37). BERZELIUS. S. auch bei c).

c) 3K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>3</sub>. — Aus einer Lsg. von 5 g Kaliummolybdat in 10 ccm W., die mit 60 ccm KOH, D. 1.53 bis 1.56, versetzt ist, fällt beim Einleiten von H<sub>2</sub>S nach einiger Zeit plötzlich ein rötlich orange gelbes, fein kristallisiertes Salz aus, während unter Aufwallen der Fl. mehr H<sub>2</sub>S entweicht, als in dem Augenblick eingeleitet wird. Trocknen wie bei den Disulfomolybdaten. Wird die Ausfällung unterbrochen, sobald sie schwächer zu werden beginnt, der Nd. abfiltriert und das Filtrat mit 1/10 seines Volumens W. verd., so fallen schöne Kristalle von K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> aus. KRÜSS. — Mkr. rektangu-

läre Tafeln, nach dem Verhalten im polarisierten Licht wahrscheinlich rhombisch. HAUSHOFER. Zers. sich nach einiger Zeit unter B. von  $K_2MoS_4$ . Unl. in A. und Ae., ziemlich ll. in W., weshalb die Ausbeute durch das Waschen mit k. W. sehr vermindert wird. Die Lsg. hat rötlich orangegelbe Farbe und zers. sich bei längerem Stehen an der Luft unter Verlust von  $H_2S$  und Absetzung eines dunkelbraunen Pulvers. Die Lsg. wird gefällt durch Baryumsalze hellcitronengelb (Pulver wl. in W.), durch Manganosalz braungelb (unl. in k. W.), durch Cadmiumsalze dunkelolivengrün, durch Uranylsalze dunkelbraun. Konstitution:



## KRÜSS.

		Krüss (Mittel)	c) Getrocknet	Krüss (Mittel)
b)			K	33.17
K	25.88	26.14	Mo	26.83
Mo	31.77	31.68	S	40.26
S	42.35	42.30		
$K_2MoS_4$	100.00	100.12	$K_6Mo_2S_9$	100.26

d)  $K_2MoS_5$ . *Normales Kaliumpersulfomolybdat*. — 1. Man verfährt wie bei  $MoS_4$  (S. 921) und reinigt die Kristalle entweder durch Schlämmen von  $MoS_2$ , oder man löst sie in W., filtriert und dampft ab. — 2. Man erwärmt die verd. wss. Lsg. von A, a) auf  $60^\circ$  bis  $80^\circ$ . Unter Mitwirkung der Luft fällt A, d) nieder. — 3. Man übergießt noch feuchtes  $MoS_4$  mit wss. KSH; das zuerst sich Lösende setzt sich bald wieder unter Entfärbung der Fl. ab, und die M. fällt zu einem rotgelben Pulver zusammen. Nur wenn  $MoS_3$  beigemischt gewesen war, bleibt dieses mit rotgelber Farbe gelöst; hierdurch können beide Schwefelungsstufen getrennt werden. — Nach (1) sehr kleine rechtwinklige rubinrote durchsichtige Schuppen, auf den langen Flächen quer gestreift; nach (2) pulvriger Nd., der sich auf dem Filter zu einer rotgelben, aus kleinen seidenglänzenden Kriställchen bestehenden M. vereinigt; durch Abdampfen der wss. Lsg. wird ein durchsichtiges rotes Extrakt erhalten. — Die Kristalle entwickeln bei gelindem Glühen unter einigem Zerknistern W., sehr wenig S und  $H_2S$ , und werden zu einem grauen glänzenden Gemenge von schuppig kristallisiertem  $MoS_2$  und  $K_2S_3$ . Swl. in k. W. mit blaßgelber Farbe, unl. in k. wss. Lsg. von KOH; sd. W. löst mit roter Farbe. Die Lsg. setzt beim Erkalten nichts ab; HCl scheidet daraus  $MoS_4$  ab. — Gibt mit einem Aluminiumsalz eine rote Fl., deren Filtrat farblos ist. BERZELIUS.

e)  $KHMoS_5$ . *Primäres Kaliumpersulfomolybdat*. — BERZELIUS, der keine Analyse davon ausführte, hielt diese Verb. für  $K_2MoS_5$ . — Bildet die blutroten Kristalle, die sich bei der Darst. von  $MoS_4$  beim Eindampfen der mit  $H_2S$  im Überschuß behandelten Lsg. von  $K_2Mo_2O_7$  abscheiden (s. S. 921). Über die Schwierigkeiten der Isolierungen bzw. Analyse s. Original. — Blutrote Prismen von rhombischem Habitus, meist stabförmig aneinander gelagert. Wird sehr bald zersetzt, wenn es noch feucht an der Luft liegt. Die Lsgg. werden durch fast alle Metallsalze, auch durch Kaliumsalze, unter Abscheidung jenes voluminösen roten Nd., wie er zur Darst. des  $MoS_4$  aus Lsgg. von Persulfomolybdat durch HCl gefällt wurde (s. S. 921), zersetzt. KRÜSS.

f)  $KMoS_5$ . *Kaliumpentasulfomolybdat*. — Man erwärmt  $NH_4MoS_6$  (s. S. 925) in H mit der dreifachen Menge einer Lsg. von KSH (120 g in 1 l) mehrere Stunden auf  $40^\circ$ , versetzt mit dem dreifachen Vol. W., wäscht mit k. W.,

A., Ae., CS<sub>2</sub>, dann wieder mit Ae. und trocknet bei 80°. — Rote kleine Prismen. Die rotgelbe Lsg. in w. W. gibt mit verd. HCl einen roten durchscheinenden Nd. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 55).

e)		Krüss (Mittel)	f) Mo S	Berechnet	HOFMANN Gefunden
K	13.21	13.16		32.54	32.65
H	0.33			54.23	54.21
Mo	32.42	32.52			
S	54.04	53.99			
<hr/> KHM <sub>6</sub> S <sub>6</sub>		100.00			

g) KMoS<sub>6</sub>. — Aus NH<sub>4</sub>MoS<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (s. S. 925) durch 24stündiges Digerieren mit überschüssigem 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. wss. KOH bei gewöhnlicher Temp. — Dünne, lebhaft dunkelbraun glänzende Plättchen von sechseckigem Umriß. L. in W., etwas leichter als das Ammoniumsalz, mit gelbbrauner Farbe. — Gef. 58.2% S (ber. 58.7.) K. A. HOFMANN.

h) K<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>9</sub>. — Das bei der Darst. von f) entstandene rote schwere Öl wird vollständig vom A. befreit, und dann durch die Fl. ein langsamer Luftstrom durchgeleitet; es scheiden sich in wenigen Minuten beträchtliche Mengen gelber Prismen ab, die von der rotgelben Fl. abfiltriert, mit A., Ae., CS<sub>2</sub> gewaschen und bei 100° getrocknet werden. — Gelbe kurze meist schlecht ausgebildete Prismen von monoklinem Habitus. Die goldgelbe wss. Lsg. färbt sich nach Zusatz von Essigsäure rotgelb; erhitzt man hierauf zum Sieden, so fällt etwas MoS<sub>3</sub> aus, während nach längerem Stehen S völlig als MoS<sub>3</sub> abgesetzt wird. Verhält sich gegen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie f), gibt hingegen mit Baryumsalzen sofort einen gelben körnigen Nd., während ein Monosulfomolybdat einen solchen erst nach etwa 12 Stunden und ein Disulfomolybdat nach einigen Minuten absetzt. Mit Kupfer- und Bleisalzen entsteht ein rotbrauner Nd.; (vgl. dagegen f)). KRÜSS.

		Krüss (Mittel)
K	28.52	28.59
Mo	35.01	35.13
O	10.21	
S	26.26	26.05
<hr/> K <sub>8</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>9</sub>		100.00

i) K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. *Kaliumdisulfomolybdat*. — 5 g reines MoO<sub>3</sub> werden mit 1.6 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen, das erkaltete K<sub>2</sub>O,3MoO<sub>3</sub> fein gepulvert allmählich unter Schütteln in frisch bereitetes KSH eingetragen; zur vollständigen Lsg. wird evtl. auf 30° bis 40° erwärmt. Die erkaltete Lsg. wird mit etwa 250 ccm abs. A. versetzt. Die über einem schweren roten Öl stehende gelbe Fl. setzt goldgelbe Nadeln ab. Diese werden mit A., Ae., CS<sub>2</sub>, Ae. und A. gewaschen, in einem über CaCl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Luftstrom von 100° getrocknet und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufbewahrt. — Goldgelb. Aus alkoh. Lsg. stängelige sternförmige Aggregate, aus wss. Lsg. mkr. Kristalle von prismatischem Bau und monoklinem Habitus. Die goldgelbe Lsg. wird durch Essigsäure rotgelb. Nach etwa 12stündigem Stehen der [mit Essigsäure versetzten? KIESER] Lsg. fällt allmählich sämtlicher S als MoS<sub>3</sub> nieder, durch HCl sofort. Bringt man zu den Kristallen k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so färben sie sich zuerst dunkel und lösen sich dann bei allmählichem Erwärmen zu einer braungelben Fl., die sich nach und nach grün färbt. Mit Salzen von Elementen der Ammoniumsulfid- oder H<sub>2</sub>S-Gruppe entstehen schwere Ndd. von wechselnder Farbe (durch Bleisalze gelbrote). KRÜSS.

	Krüss		
K	28.94	28.46	29.03
Mo	35.53	34.95	35.56
O	11.84		
S	23.69	22.91	23.51
$K_2MoO_2S_2$	100.00		

k)  $KHMo_2O_4S_3$ . *Primäres Kaliumpyrodisulfomolybdat*. — 1. Eine konz. bis fast zum Sieden erhitzte Lsg. von  $K_2MoO_4$  wird mit KSH und vor dem Erkalten mit  $NH_4Cl$  versetzt. — 2. Durch Einw. von verd. KOH auf die entsprechende Ammoniumverbindung. (S. 926.) — Citronengelb. Sll. in Wasser. KRÜSS.

B. *Kaliummolybdosulfat*. —  $MoO_2$  löst sich bei abgehaltener Luft langsam in schmelzendem Kaliumpyrosulfat. Die Verb. löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser. BERZELIUS.

C. *Kaliummolybdänsulfite*. a)  $4K_2O, 10MoO_3, 3SO_2, 10H_2O$ . — In eine w. Lsg. eines Gemisches von Molybdänsäure und  $K_2CO_3$ , entsprechend der Zus. des Dimolybdats, wird  $SO_2$  eingeleitet. Die Lsg. bläut sich leicht. — Bernsteinfarbene prismatische Kristalle. Verliert beim Erhitzen W. und  $SO_2$  und hinterläßt ein Kaliummolybdat, aus dem erst durch Schmelzen  $SO_2$  vollständig ausgetrieben werden kann. PÉCHARD (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1441).

	PÉCHARD				
$4K_2O$	376	17.2	17	17.5	17.3
$10MoO_3$	1440	65.9	66	66.3	65.8
$3SO_2$	192	8.7	9	8.9	8.8
$10H_2O$	180	8.2	8.1		
$4K_2O, 10MoO_3, 3SO_2, 10H_2O$	2188	100.0	100.1		

b)  $2K_2O, 5MoO_3, 2SO_2, H_2O$ . — Eine Suspension von  $5K_2O, 12MoO_3, 7H_2O$  in k. W. wird mit  $SO_2$  bis zur Sättigung behandelt. Freiwilliges Verdunsten im Exsikkator; nur die beiden ersten Anschüsse brauchbar. Umkristallisieren unmöglich. — Gibt trocken allmählich  $SO_2$  ab und verwirrt alsbald. Zersetzt sich in der Mutterlauge nach einiger Zeit. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 176; **15**, (1897) 180). — S. a. Verb. a).

	Berechnet	ROSENHEIM Gefunden (Mittel)
$K_2O$	13.53	18.36
$MoO_3$	67.64	68.91
$SO_2$	12.04	11.98

Zuerst von ROSENHEIM als  $4K_2O, 9MoO_3, 4SO_2, 5H_2O$  betrachtet.

D. *Kaliummolybdänsulfate*. a)  $K_2O, 2MoO_3, SO_3$ . α) *Mit 2 Mol.  $H_2O$* . — Aus einer Lsg. von 2 Mol.  $MoO_3, SO_3$  in einer konz. Lsg. von 1 Mol.  $K_2SO_4$ . — Seidenglänzende farblose, an der Luft sich blau färbende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. W. zersetzt unter Abscheidung von Molybdänsäure. WEINLAND u. KÜHL (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 259).

β) *Mit 6 Mol.  $H_2O$* . — Aus einer Lsg. von 1 Mol.  $MoO_3, SO_3$  in einer konz. Lsg. von 1 Mol.  $K_2SO_4$ . — Wie α). WEINLAND u. KÜHL.

	a, α)	WEINLAND u. KÜHL		a, β)	WEINLAND u. KÜHL	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
$K_2O$	18.92	18.91	18.55	16.54	16.36	16.34
$MoO_3$	57.8	57.89	57.65	50.05	49.75	50.61
$SO_3$	16.06	15.97	16.10	14.03	14.20	13.81

b)  $K_2O, 2MoO_3, 3SO_3, 6H_2O$ . — Darst. analog der von  $(NH_4)_2O, 2MoO_3, 3SO_3, 10H_2O$  (S. 928). WEINLAND u. KÜHL

	Berechnet	WEINLAND u. KÜHL Gefunden (Mittel)
$K_2O$	12.91	12.76
$MoO_3$	39.44	39.54
$SO_3$	32.86	32.77

E. *Kaliumsulfomolybdat mit Kaliumnitrat*. — Löst man  $K_2MoS_4$  und  $KNO_3$  zu gleichen Teilen in W. und läßt freiwillig verdunsten, so erhält man grüne metallglänzende Kristalle, die dem  $K_2MoS_4$  sehr ähnlich sind, aber beim Erhitzen wie Schießpulver verpuffen. BERZELIUS.

F. *Ammoniumkaliummolybdänsulfid*.  $4(NH_4K)O, 10MoO_3, 3SO_3, 9H_2O$ . — Entsteht durch Versetzen einer mit  $SO_2$  gesättigten Lsg. von  $(NH_4)_2MoO_4$  mit KBr beim Erkalten. — Lange gelbe Nadeln. Wl. in W. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lsg. unter Entw. von  $SO_2$  und Abscheidung weißer Flocken eines Kaliummolybdats. PÉCHARD.

IV. **Kalium, Molybdän und Selen.** *Kaliummolybdänselenite*. A.  $4K_2O, 10MoO_3, 3SeO_2, 5H_2O$ . — Ein Gemisch von Molybdänsäure und  $K_2CO_3$ , entsprechend der B. eines gewöhnlichen Molybdats, wird mit  $SeO_2$  versetzt und erkalten gelassen. — Farblose hexagonale Tafeln. Bei  $440^0$  zers. unter Abgabe von W. und  $SeO_2$ , das vollständig erst beim Schmelzen des zurückbleibenden Kaliummolybdats ausgetrieben wird. In W. löslicher als die entsprechende Ammoniumverbindung. Wl. in Alkohol. PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

			PÉCHARD		
$4K_2O$	376	16.79	16.5	16.7	16.9
$10MoO_3$	1440	64.31	64.5	64.2	64.4
$3SeO_2$	333	14.88	15	14.9	
$5H_2O$	90	4.02	4	4.1	
$4K_2O, 10MoO_3, 3SeO_2, 5H_2O$		2239	100.00	100.00	99.9

B.  $5K_2O, 17MoO_3, 6SeO_2$ . *Kaliumselenosomolybdat*. — Aus  $2K_2O, 24MoO_3, P_2O_5, 4H_2O$  und  $K_2SeO_3$ . — Große körnige farblose Kristalle, ll. in h. Wasser. GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, 167; *J. B.* **1895**, 714).

			GIBBS
$5K_2O$	472	13.23	13.35
$17MoO_3$	2448	68.81	
$6SeO_2$	648	18.16	18.20
$5K_2O, 17MoO_3, 6SeO_2$		3568	100.00

C.  $4(NH_4K)O, 10MoO_3, 3SeO_2, 5H_2O$ . — 1. Aus Salz B) und  $4(NH_4)_2O, 10MoO_3, 3SeO_2, 4H_2O$  (s. S. 929). — 2. Die warmen Lsgg. von  $4(NH_4)_2O, 10MoO_3, 3SeO_2, 4H_2O$  und von KCl werden gemischt und erkalten gelassen. PÉCHARD.

V. **Kalium, Molybdän und Halogene.** A. *Kaliummolybdänfluoride*. a) *KFl mit MoFl<sub>3</sub>*. α) *Von unbekannter Zusammensetzung*. — Aus einer Lsg. von  $Mo_2O_3$  in HFl fällt KFl blaßrosenrote Flocken. Diese lösen sich in HCl-haltigem W. und scheiden sich bei Abdampfen oder Erkalten wieder als dunkelrosenrotes, beim Trocknen bleicher werdendes Pulver ab. BERZELIUS.

β)  $KMoFl_4, H_2O$ . — Die durch Elektroreduktion einer Lsg. von  $MoO_3, 2H_2O$  in HCl (CHILESOTTIS Verf. etwas modifiziert, s. S. 937) erhaltene Lsg. von  $MoCl_3$  wird mit KFl versetzt. Der Nd. wird abgesaugt und mit wenig k. W. ausgewaschen. Hellvioletter feinkristallinischer Nd. Fast unl. in W., erleidet aber bei längerem Stehen oder schnell beim Erhitzen Hydrolyse, indem sich ein

schwarzer Nd., wahrscheinlich  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , bildet; die über dem Nd. stehende wss. Lsg. ist schwach bräunlich gefärbt. ROSENHEIM u. BRAUN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

	ROSENHEIM u. BRAUN	
	Berechnet	Gefunden
K	17.0	17.5 17.7
Mo	41.9	42.6 43.0

b) *KFl* mit  $\text{MoFl}_4$ . — Wss. KFl fällt aus der Lsg. von  $\text{MoO}_2$  in HFl ein rotbraunes, in W. wl. Pulver. BERZELIUS.

B. *Kaliummolybdänoxyfluoride*. a) *Kaliumfluoroxhypomolybdate*.  $\alpha$ )  $5\text{KFl}$ ,  $3\text{MoOFl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Hexagonales*. — Man löst Verb. b) in HFl, verdampft und läßt kristallisieren. — Himmelblaue sehr dünne nadelförmige glasglänzende Kristalle. L. in W. unter Zers. Hat reduzierende Eigenschaften. MAURO (*Gazz. chim. ital.* **19**, 179; *C.-B.* 1889I, 835).

			MAURO (Mittel)
5K	195	23.93	24.01
3Mo	288	35.33	34.59
3O	48	5.89	
14Fl	266	32.64	32.74
H <sub>2</sub> O	18	2.21	2.39
<hr/>			
$5\text{KFl}, 3\text{MoOFl}_3, \text{H}_2\text{O}$	815	100.00	

$\beta$ )  $2\text{KFl}, \text{MoOFl}_3, \text{H}_2\text{O}$ . *Normales Kaliumfluoroxhypomolybdat*. — 1. Durch Eingießen von  $\text{MoCl}_5$  (nach LIECHT u. KEMPE (*Ann.* **170**, 344)) in eine Lsg. von KFl. — 2. Durch Lösen von  $\text{MoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in h. HFl, Zusatz von KFl und Erkaltenlassen. — 3. Die Verb. b,  $\beta^2$ ) wird bei der Elektrolyse in einer Lsg. von ziemlich verd. HFl himmelblau und setzt schließlich himmelblaue dünne glasglänzende Blätter mit rechteckigem, sechseckigem oder achteckigem Rand ab. — Monoklin prismatisch;  $a : b : c = 0.9997 : 1 : 1.0320$ ;  $\beta = 99^\circ 4'$ . Tafeln nach  $c\{001\}$  mit  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $k\{10\bar{1}\}$ ,  $d\{021\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $v\{11\bar{1}\}$ ,  $p\{11\bar{2}\}$ .  $(001) : (110) = 83^\circ 34'$ ;  $(110) : (1\bar{1}0) = 89^\circ 16'$ ;  $(021) : (001) = 63^\circ 52'$ ;  $(100) : (001) = 80^\circ 56'$ ;  $(10\bar{1}) : (001) = 129^\circ 24'$ ;  $(111) : (001) = 51^\circ 7'$ ;  $(11\bar{1}) : (001) = 120^\circ 9'$ ;  $(11\bar{2}) : (001) = 141^\circ 53'$ . Undeutlich spaltbar nach b. SCACCHI (*Atti dei Linc.* [4] **4**, (1887) 499). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 577). Ändert sich nur sehr wenig an der Luft, wird durch Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  grün, liefert beim Glühen  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . Nur HFl enthaltendes W. löst unzersetzt, reines oder HCl-haltiges W. zers. Reduziert die Salze des Ag, Cu, Goldes. MAURO.

			MAURO (Mittel)
2K	78.2	25.79	25.60
Mo	96	31.66	31.43
O	16	5.28	
5Fl	95	31.33	31.19
H <sub>2</sub> O	18	5.94	5.29
<hr/>			
$2\text{KFl}, \text{MoOFl}_3, \text{H}_2\text{O}$	303.2	100.00	

b) *Kaliumfluoroxmolybdate*.  $\alpha$ )  $\text{KFl}, \text{MoO}_2\text{Fl}_2, \text{H}_2\text{O}$ . (*Saures Salz* von DELA-FONTAINE.) — MARCHETTI konnte  $\alpha$ ) nicht erhalten. — Man löst  $\beta$ ) oder besser ein saures Kaliummolybdat in überschüssiger HFl, dampft ab und läßt erkalten. — Durchsichtige, etwas seidenglänzende Prismen, in Kristallform und Ausbildung dem sauren Ammonium- und Kaliumfluoroxwolframat sehr ähnlich. — Verhält sich beim Erhitzen wie  $\beta$ ), nur hinterbleibt bei allmählichem Erhitzen an der Luft Kaliumdimolybdat, das sich mit W. zers.; bei plötzlichem Erhitzen entweicht Molybdänfluorid. — Verwittert teilweise nach sehr langer Zeit unter Abgabe von wenig HFl. Verliert neben  $\text{CaO}$

schwierig das Wasser. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] 30, 241; *J. B.* 1867, 535).

	DELAFONTAINE			
K <sub>2</sub> O	94.2	19.45	20.08	19.99
2Mo	192	39.65	39.08	39.12
4Fl	114	23.54		
3O	48	9.92		
2H <sub>2</sub> O	36	7.44		
<b>KFl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	<b>484.2</b>	<b>100.00</b>		

β) 2KFl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>. Normales. β<sup>1</sup>) Wasserfrei. — Siehe unter β<sup>2</sup>).

	MARCHETTI			
2K	78	27.67	27.15	27.50
Mo	96	34.00	33.40	35.31
2O	32	11.35		
4Fl	76	26.94		27.27
<b>2KFl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub></b>	<b>282</b>	<b>100.00</b>		
<b>K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></b>		<b>84.38</b>	<b>82.84</b>	<b>83.65</b>

Gef. 79.60% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>; ber. 79.33%. ALOISI.

β<sup>2</sup>) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. (Neutrales Salz von DELAFONTAINE.) — 1. Man mischt in der Wärme die Lsg. von MoO<sub>3</sub> in HFl mit KFl. BERZELIUS. — 2. Man setzt zu einer Lsg. von MoO<sub>3</sub> in HFl die ber. Menge KOH (die Fl. muß sauer bleiben), dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand h. mit W. auf, filtriert und läßt erkalten. MARCHETTI (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 66). — 3. Man schmilzt, um die Verb. frei von blauem Oxyd zu erhalten, das sich gern beimischt, Kaliummolybdat mit etwas KNO<sub>3</sub>, löst in sd. W. und übersättigt mit HFl. BERZELIUS. — 4. Man löst K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> in HFl, von der ein kleiner Überschuf die Kristallisation erleichtert. DELAFONTAINE. — 5. Aus KHFl<sub>2</sub> (48 Mol.) und 24MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.61H<sub>2</sub>O (1 Mol.) (durch Behandeln des gelben Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser und Umkristallisieren aus W. erhalten). ALOISI (*Gazz. chim. ital.* 24 I, 523; *Atti dei Linc.* [5] 3, 494; *J. B.* 1894, 652).

Große Blätter. MARCHETTI. Farblose glänzende, der Borsäure ähnliche Schuppen, der entsprechenden Wolframverbindung sehr ähnlich, nur kleiner, BERZELIUS, auch dem gewöhnlichen Kalium-, Titan- und Kaliumfluoroxyniobat zum Verwechseln ähnlich. DELAFONTAINE. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.0006 : 1 : 0.9994; β = 103°29'. Gewöhnlichste Kombination: Tafeln von c{001} mit y{332}, q{011}, r{101}, ζ{101̄}. (001) : (101) = \*35°14'; (001̄) : (101̄) = \*51°42'; (001) : (011) = \*44°11'; (001) : (332) = 56°47'; (332) : (332̄) = 72°34'; (332) : (011) = 36°22'. SCACCHI (a. a. O., 478). Vgl. a. GROTH (a. a. O., 592). Von MARGNAC als triklin beschrieben. Luftbeständig, verliert über 50° bis 60° (unter 100°, DELAFONTAINE) 6% W., färbt sich dabei graugelb (grau, DELAFONTAINE) und schmilzt ohne weitere Zers. zur gelbbraunen (tief gelben, DELAFONTAINE) M. BERZELIUS, die längere Zeit an der Luft erhitzt, durch Vermittlung der Feuchtigkeit Fl völlig als HFl verliert und in K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> übergeht, das dann beim Erkalten wie gewöhnlich (s. S. 977) zerfällt. DELAFONTAINE. — Verliert beim Erhitzen auf 100° leicht sein Kristallwasser (5.78%, ber. 6%). Kristallisiert man dann aus h. HFl um, so erhält man statt der ursprünglichen Kristalle spitze seidenglänzende, an der Basis verwachsene Prismen, die, auf 100° erhitzt, kaum 0.5% an Gew. verlieren. MARCHETTI. — Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt beim Erhitzen HFl und hinterläßt eine zuerst schön blaue durchscheinende, dann farblose M. — Löst sich (reichlich, DELAFONTAINE) in sd. W. und schießt beim Erkalten wieder an. BERZELIUS.

			BERZELIUS	DELAFONTAINE
2K	78.2	26.05	26.27	26.17
Mo	96	31.97	30.53	30.34
4Fl	76	25.31		
2O	32	10.65		
H <sub>2</sub> O	18	6.00	6.00	5.99
2KFl.MoO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O		300.2	100.00	

c) *Kaliumfluoroxymolybdate*. a) 2KFl.MoO<sub>3</sub>Fl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. — 2KFl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O wird in der Wärme in etwa 4%igem Wasserstoffperoxyd gelöst; aus der gelben Fl. scheiden sich beim Abkühlen Platten aus. In verdünnterem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Wärme gelöst, nach Auskristallisieren mit W. gewaschen und zwischen Papier getrocknet. — Gelb, sehr durchsichtig. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51; **2**, (1892) 21). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.9958 : 1 : 0.9780$ ;  $\beta = 102^{\circ}13'$ . Beobachtete Formen  $c\{001\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $g\{011\}$ ,  $u\{032\}$ .  $(001) : (011) = *43^{\circ}42\frac{1}{2}'$ ;  $(00\bar{1}) : (10\bar{1}) = *50^{\circ}28'$ ;  $(001) : (101) = *38^{\circ}27'$ ;  $(101) : (011) = 62^{\circ}36'$ ;  $(101) : (011) = 55^{\circ}31'$ ;  $(10\bar{1}) : (032) = 68^{\circ}25'$ ;  $(101) : (032) = 62^{\circ}36'$ . Unvollkommen spaltbar nach  $b\{010\}$ . Wohl isomorph mit dem entsprechenden Wolframsalz. BUCCA; (Aufstellung v. GOSSNER). GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 598). Die kristallographische Ähnlichkeit mit dem Salz 2KFl.MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ist, da im allgemeinen —O— von —O—O— nicht isomorph vertreten wird, beachtenswert. Beständig gegen W. und konz. HFl. In letzterer leichter l. als in W. mit intensiv gelber Farbe; aus dieser Lsg. setzen sich gelbe durchsichtige stark glänzende Kristallblättchen von derselben Zus. wie die ursprüngliche Verb. ab. PICCINI. Über das elektrolytische Potential s. MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 35, 109; *C.-B.* **1906** II, 745, 1101).

		PICCINI
2KFl.MoO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub>	89.23	89.19
O	5.97	5.10
H <sub>2</sub> O	5.70	5.72
2KFl.MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O		100.00

β) 2KFl.MoO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. — Bei der Einw. von 4 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 1 Mol. 2KFl.MoO<sub>3</sub>Fl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. — Mkr. rhombische Kristalle. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verdrängt bei weiterer Einw. allmählich Fl völlig. KASANETZKY (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 383; *J. B.* **1902**, 628).

C. *Kaliummolybdänchloride*. a) *Mit Molybdändichlorid*. 2KCl.Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Man löst Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> in KOH, übersättigt mit HCl und dampft ein. — Schöne strohgelbe Kristalle, aus deren salpetersaurer Lsg. Silbersalz nur die Hälfte des Cl abscheidet. Reines W. zersetzt, indem nur Kaliumchlorid in Lsg. geht, während unl. Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>.3H<sub>2</sub>O (s. S. 936) zurückbleibt. Aus HCl umkristallisierbar. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 108).

b) *Mit Molybdäntrichlorid*. a) *Von unbekannter Zusammensetzung*. — Man dampft die schwarze Fl. ab, die durch die Einw. des Kaliumamalgams auf die Lsg. von MoO<sub>3</sub> in HCl entsteht (s. S. 889, Darst. (1) von Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). — Schwarzes auswitterndes Salz, bei dessen Wiederauflösen in W. ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein basisches Salz, zurückbleibt. BERZELIUS.

β) 3KCl.MoCl<sub>3</sub>. β<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Zu 35 cem einer 30%igen Lsg. von MoCl<sub>3</sub> werden 100 cem einer 9%igen Lsg. von KCl gefügt; nach Konzentrieren auf dem Wasserbad Sättigen mit trockenem HCl. — Rote Kriställchen; sl. in W., fast unl. in A. und Äther. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652).

β<sup>2</sup>) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Eine Lsg. von Molybdänsäure in überschüssiger HCl wird allmählich mit Kaliumamalgam versetzt, bis die Fl. eine schwarzpurpurne Farbe angenommen hat; Konzentrieren, Sättigen mit HCl-Gas, Auswaschen der sich zuletzt ausscheidenden Kristalle mit rauchender HCl und Trocknen mit Filtrierpapier. — Granatrote Prismen. Trocken recht

beständig. Ziemlich ll. in k. W. Zersetzt sich in wss. Lsg., besonders bei Siedhitze, nicht bei Ggw. von HCl. HENDERSON (*Proc. Chem. Soc.* 19, (1903) 245; *C.-B.* 1904 I, 156). Vgl. a. Verb. 2).

		CHILESOTTI		Berechnet		HENDERSON	
34)							
K	27.55		27.47	Mo	20.92		21.39
Mo	22.53	22.81	22.66	Cl	45.80		45.46
Cl	42.93	42.46		H <sub>2</sub> O	7.80		7.47
K <sub>2</sub> MoCl <sub>6</sub>		100.01					

D. *Kaliummolybdänoxychloride*. a)  $2\text{KCl}\cdot\text{MoOCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. Kaliummolybdänylechlorid*. — 1. Man reduziert die Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in rauchender HCl mit der berechneten Menge HJ, treibt das freie Jod ab, sättigt die stark konz. Lsg. mit HCl, setzt etwa die Hälfte der berechneten Menge von wss. KCl zu, konzentriert im HCl-Strom und läßt erkalten. NORDENSKJÖLD (*Ber.* 34, (1901) 1572). — 2. KCl wird einer konz. Lsg. von  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  in HCl zugesetzt und die Fl. mit HCl-Gas gesättigt. HENDERSON. — 3. Bei Einw. von Kaliumamalgam auf eine Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in HCl, wenn das K in geringerer Menge zugesetzt wird, als für die B. von  $3\text{KCl}\cdot\text{MoCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (s. oben) erforderlich ist. HENDERSON. — Rhombische dunkelgrüne luftbeständige Prismen: NORDENSKJÖLD. Wird durch Kaliumamalgam in salzsaurer Lsg. in das rote Salz  $3\text{KCl}\cdot\text{MoCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  übergeführt. HENDERSON.

b)  $\text{KCl}\cdot 3\text{MoO}_2\cdot \text{Cl}_2$ . *Bzw. saures chloriertes Kaliumtrimolybdat*.  $\text{Mo}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Mutterlauge von c) [siehe dort (2)]. — Flache, gut begrenzte, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Prismen. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 81).

NORDENSKJÖLD				WEINLAND u. KNÖLL		
a) Berechnet	Gefunden	b)	Berechnet	Gefunden		
K	19.33	K	5.4	5.0	5.3	6.1
Mo	23.79	Mo	39.71	40.1	40.2	39.8
Ox.O	1.88	Cl	34.24	33.0	33.0	33.2
Cl	43.99					
H <sub>2</sub> O	8.92					
	9.17					

c)  $\text{KCl}\cdot\text{MoO}_2\cdot \text{Cl}_2$ . *Bzw. Monokaliumtrichlormolybdat*.  $\text{MoOCl}_3(\text{OK})\cdot \text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus der Mutterlauge von d). — 2. Man geht von einer Lsg. aus, die die Komponenten für d), aber im Verhältnis von 3 : 1 enthält. Es kristallisiert zuerst c), dann b) aus. — Sechseckige längliche gut begrenzte Tafeln. WEINLAND u. KNÖLL.

d)  $2\text{KCl}\cdot\text{MoO}_2\cdot \text{Cl}_2$ . *Bzw. Dikaliumtetrachlormolybdat*.  $\text{MoCl}_4(\text{OK})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Das Gemisch der Lsg. von  $\text{MoO}_3\cdot 2\text{HCl}$  in konz. HCl und konz. wss. KCl im molekularen Verhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{KCl} = 1 : 1$  wird über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gestellt. KCl, das sich zunächst ausscheidet, wird abgesaugt. Dann kristallisiert d) aus. S. auch bei c). Grünlichgelbe länglich sechseckige Tafeln. WEINLAND u. KNÖLL.

c)		WEINLAND u. KNÖLL		d)		WEINLAND u. KNÖLL	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
K	13.43	12.1		K	20.38	21.5	21.0
Mo	32.93	31.9		Mo	24.99	25.8	
Cl	36.49	36.0		Cl	36.92	36.1	36.4

E. *Kaliummolybdänoxybromide*. a)  $\text{KBr}\cdot\text{MoOBr}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. Monokaliumtetrabrommolybdänit*.  $\text{MoBr}_4(\text{OK})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus Lsgg., die die Komponenten im Verhältnis  $\text{Mo} : \text{K} = 4 : 1$  enthalten. Vgl. bei b) und bei tetramolybdäner Säure. — Olivengrüne mehrseitige Säulen. WEINLAND u. KNÖLL.

b)  $2\text{KBr}, \text{MoOBr}_3$ . *Bzw. Dikaliumpentabrommolybdänit.*  $\text{MoBr}_3(\text{Br}_2\text{K})(\text{OK})$ . — Aus Lsgg., die die Komponenten im Verhältnis  $\text{Mo} : \text{K} = 2 : 1$  enthalten. — Im auffallenden Licht schwarze, im durchfallenden Licht dunkelrote, große vielflächige Kristalle (hexagonale Säulen mit Rhomboeder?). WEINLAND u. KNÖLL.

a) WEINLAND u. KNÖLL			b) WEINLAND u. KNÖLL				
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden	
K	7.72		7.0	K	13.27		12.2
Mo	18.94	18.8	19.2	Mo	16.27		15.8
Br	63.08	63.5		Br	67.75		67.4

c)  $2\text{KBr}, \text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{Br}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Gleich dem Ammoniumsals (s. S. 950). — Versetzt man die Kristalle mit wenig A., so wird die Fl. durch aufgelöstes  $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{Br}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  gelb gefärbt, während das KBr beim Filtrieren rein weiß zurückbleibt. Lässt sich aus wss. HBr umkristallisieren. BLOMSTRAND.

BLOMSTRAND			
2K	78.4	9.05	8.70
3Mo	288	33.33	
4Cl	142	16.43	16.59
4Br	320	37.03	36.95
2H <sub>2</sub> O	36	4.16	
$2\text{KBr}, \text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{Br}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	864.4	100.00	

Das analysierte Salz war dreimal umkristallisiert. BLOMSTRAND.

F. *Kaliumjodmolybdate.* a)  $\text{K}_2\text{O}, 4(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus Jodmolybdänsäure und  $\text{KNO}_3$  bei Ggw. von 120 g  $\text{HNO}_3$ , verdünnt mit 200 g  $\text{H}_2\text{O}$ . CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 395).

CHRÉTIEN				
K <sub>2</sub> O	3.49		3.55	3.79
MoO <sub>3</sub>	42.82		42.51	
J	} 49.66	37.85	} 49.72	49.68
O		11.87		
H <sub>2</sub> O	4.03		3.82	
$\text{K}_2\text{O}, 4(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 5\text{H}_2\text{O}$	100.00		99.60	

b)  $\text{K}_2\text{O}, 3(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 7\text{H}_2\text{O}$ . — Nach a) bei Ggw. von 80 g  $\text{HNO}_3$  auf 240 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ . CHRÉTIEN.

CHRÉTIEN			
K <sub>2</sub> O	4.52		4.58
MoO <sub>3</sub>	41.42		41.75
J	} 48.04	36.62	} 48.12
O		11.5	
H <sub>2</sub> O	6.02		5.75
$\text{K}_2\text{O}, 3(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 7\text{H}_2\text{O}$	100.00		100.20

c)  $\text{K}_2\text{O}, 2(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 4\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Nach a) bei Ggw. von 40 g  $\text{HNO}_3$  auf 270 ccm W. — 2. Durch Einw. von  $\text{J}_2\text{O}_5$  auf wss.  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  bei Ggw. von  $\text{HNO}_3$ . CHRÉTIEN.

CHRÉTIEN				
K <sub>2</sub> O	6.67		6.84	7.11
MoO <sub>3</sub>	40.85		40.78	41.31
J	} 47.37	35.93	} 47.12	47.82
O		11.19		
H <sub>2</sub> O	5.11		5.31	
$\text{K}_2\text{O}, 2(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 4\text{H}_2\text{O}$	100.00		100.05	

d)  $2\text{K}_2\text{O}, 3(2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5), 13\text{H}_2\text{O}$ . — Nach a) bei Ggw. von 20 g  $\text{HNO}_3$  auf 285 g  $\text{H}_2\text{O}$ . CHRÉTIEN.

				CHRÉTIEN	
K <sub>2</sub> O	8.22			8.21	8.51
MoO <sub>3</sub>	37.78			38.05	
J	} 43.81	33.38	} 43.87		
O		10.49			
H <sub>2</sub> O	10.19			9.51	
2K <sub>2</sub> O,3(2MoO <sub>3</sub> ,J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ),13H <sub>2</sub> O				100.00	
				99.64	

e) 4K<sub>2</sub>O,5(2MoO<sub>3</sub>,J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),7H<sub>2</sub>O. — Durch Einw. von Jodmolybdänsäure (s. S. 951) auf KNO<sub>3</sub>. CHRÉTIEN.

				CHRÉTIEN	
K <sub>2</sub> O	10.42			10.83	10.93
MoO <sub>3</sub>	39.87			40.69	
J	} 46.22	34.76	} 45.75		
O		10.99			
H <sub>2</sub> O	3.49			3.49	
4K <sub>2</sub> O,5(2MoO <sub>3</sub> ,J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ),7H <sub>2</sub> O				100.00	
				100.76	

f) K<sub>2</sub>O,2MoO<sub>3</sub>,J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. α) Wasserfrei. — Darst. und Eigenschaften wie beim entsprechenden Ammoniumsals (s. S. 952). Leitfähigkeit (1/2 Mol.):

v	32	64	128	256	512	1024
μ (Mittel)	190.0	213.2	231.5	241.9	250.6	261.5

ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (*Ann.* 308, (1899) 48).

				ROSENHEIM u. LIEBKNECHT	
K <sub>2</sub> O	94.3	13.17		13.49	13.70
2MoO <sub>3</sub>	288	40.22		40.12	40.05
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	333.7	46.61		46.36	46.29
K <sub>2</sub> O,2MoO <sub>3</sub> ,J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				100.00	
				99.97	
				100.04	

β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man fügt zu einer verd. sd. Lsg. von 1 Mol. K<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nach und nach 2 Mol. fein gepulvertes MoO<sub>3</sub>,2H<sub>2</sub>O, filtriert und kühlt ab. — Mkr. sternförmig gruppierte, auf das polarisierte Licht stark wirkende weiße Prismen. Wl. in W. löslicher in mit HNO<sub>3</sub> angesäuertem W., mit leicht gelber Färbung. CHRÉTIEN.

				CHRÉTIEN	
K <sub>2</sub> O	12.81			12.88	
MoO <sub>3</sub>	39.24			39.21	
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45.50			45.54	
H <sub>2</sub> O	2.45			2.4	
K <sub>2</sub> O,2MoO <sub>3</sub> ,J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,H <sub>2</sub> O				100.00	
				100.03	

γ) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — 1. Man setzt konz. Lsg. von KNO<sub>3</sub> zu der vollkommenen Lsg., die man aus wss. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> und J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch HNO<sub>3</sub> im Überschuß erhält. — 2. Besser wird die Lsg. der Jodmolybdänsäure mit KNO<sub>3</sub> gefällt. Die Fällung wird abgesaugt und mit W., unter Vermeidung größerer Mengen auf einmal, gewaschen. — Rein weißer Nd., bei starker Vergrößerung kurze Nadeln. Wl., jedoch leichter frisch gefällt bei Zusatz einer größeren Menge W. Bei freiwilligem Verdampfen leicht erkennbare Nadeln; löschen das Licht parallel ihrer Längsrichtung, sind also wahrscheinlich rhombisch (oder quadratisch, WEIBULL). BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 40, (1889) 320).

				BLOMSTRAND	
K <sub>2</sub> O	94.2	11.95		11.41	11.85
2MoO <sub>3</sub>	288.0	36.54		37.22	37.06
J <sub>2</sub>	254.0	32.23		32.43	32.23
O <sub>5</sub>	80.0	10.15		10.22	10.15
4H <sub>2</sub> O	72.0	9.13			8.70
K <sub>2</sub> O,2MoO <sub>3</sub> ,J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,4H <sub>2</sub> O				788.2	
				100.00	
				99.99	

G. *Kaliumperjodmolybdat*.  $9K_2O, 24MoO_3, 2J_2O_7, 25H_2O(?)$ . *Kaliumhexamolybdänperjodat*. — Wie  $5Na_2O, 12MoO_3, J_2O_7, xH_2O$  aus 1 Mol.  $KJO_4$ , 6 Mol.  $MoO_3$  und  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $K_2CO_3$ . — Schiefe vier- oder sechsstellige Tafeln des triklinen Systems.  $a:b:c = 0.7497:1:0.9708$ ;  $\alpha = 101^{\circ}9'1\frac{1}{2}''$ ;  $\beta = 68^{\circ}10'$ ;  $\gamma = 80^{\circ}34'$ . Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $g\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $o\{\bar{1}11\}$ ,  $(100):(110) = 33^{\circ}20'$ ;  $(100):(010) = *84^{\circ}11'$ ;  $(100):(011) = *69^{\circ}15'$ ;  $(011):(\bar{1}11) = *56^{\circ}31'$ ;  $(100):(001) = 69^{\circ}26'\frac{1}{2}''$ ;  $(010):(011) = 52^{\circ}9'$ ;  $(011):(001) = *46^{\circ}12'$ ;  $(010):(\bar{1}11) = *63^{\circ}46'$ . Nach WEIBULL. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

	BLOMSTRAND		
$4\frac{1}{2}K_2O$	424.17	15.47	15.74
$12MoO_3$	1728	63.00	63.34
$J_2$	253.70	9.25	9.29
$O_7$	112	4.08	4.10
$12\frac{1}{2}H_2O$	225	8.20	7.58
$4\frac{1}{2}K_2O, 12MoO_3, J_2O_7, 12\frac{1}{2}H_2O$	2742.87	100.00	100.05

Weitere analytische Daten s. im Original.

H. *Kaliummolybdänchlorjodid*.  $2KJ, Mo_3Cl_4J_2, 2H_2O$ . — Wie E, c) durch HJ. — Gleich dem Ammoniumsals (s. S. 953). BLOMSTRAND.

VI. *Kaliumphosphormolybdate*. A. *Allein*. a)  $2K_2O, 24MoO_3, P_2O_5, 4H_2O$ . *Bzw.*  $H_2O, 2K_2O, 24MoO_3, P_2O_5, 3H_2O$ . — Bei längerem Kochen der gemischten Lsgg. von  $K_2MoO_4$  und  $K_2HPO_4$  mit überschüssiger  $HNO_3$ . — Gelbe in W. wl. Kriställchen. GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

	GIBBS		
$2K_2O$	189	4.90	5.25
$24MoO_3$	3456	89.55	89.31
$P_2O_5$	142	3.69	3.76 3.82
$4H_2O$	72	1.86	1.66 1.64
$2K_2O, 24MoO_3, P_2O_5, 4H_2O$	3859	100.00	

b)  $5K_2O, 44MoO_3, 2P_2O_5, 22H_2O$ . *Bzw.*  $3K_2O, 22MoO_3, P_2O_5 + H_2O, 2K_2O, 22MoO_3, P_2O_5 + 21H_2O$ . — Wie a) bei kürzerem Kochen. — Gelb, kristallinisch. GIBBS.

	GIBBS		
$5K_2O$	472	6.30	
$44MoO_3$	6336	84.62	84.70
$2P_2O_5$	284	3.79	3.72
$22H_2O$	396	5.29	5.28
$5K_2O, 44MoO_3, 2P_2O_5, 22H_2O$	7488	100.00	

c)  $3K_2O, 22MoO_3, P_2O_5, 12H_2O$ . — Durch Fällen einer salpetersauren Lsg. von  $K_2MoO_4$  mit  $H_3PO_4$ . — Gleich im Aussehen ganz dem Ammoniumsals, verliert aber das W. vollständig erst bei  $120^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$ , worauf es selbst bei starkem Glühen keinen Verlust mehr erleidet. — Gef. im Mittel 6.86%  $K_2O$ , 84.43  $MoO_3$ , 3.78  $P_2O_5$ , 5.55  $H_2O$ , Summe 100.62; also  $K_2O:MoO_3:P_2O_5:H_2O = 2.8:22.2:1:11.7 = 3:22:1:12$ . RAMMELBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 537; *Ber.* **10**, 1776; *J. B.* **1877**, 293). S. auch bei g) und GIBBS.

d)  $3K_2O, 20MoO_3, P_2O_5, 3H_2O$ . — 1. Man kocht das gelbe Ammoniumsals (S. 959) mit KOH, solange noch  $NH_3$  entweicht, versetzt die jetzt farblose Lsg. mit  $HNO_3$  und wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser. SVANBERG u. STRUVE. — 2. Man setzt wss. Phosphormolybdänsäure zu einer sauren Kaliumsalslösung. Aus einigen Kubikzentimetern läßt sich so noch  $\frac{1}{500}$  Kalium fällen. DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 404; *J. B.* **1866**, 794; *Compt. rend.* **66**, 702; *J. B.* **1868**, 223). — Gelbe vierseitige Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Verliert W. beim Glühen, schmilzt (bei Dunkelrotglut zum Öl, DEBRAY) und erstarrt beim Erkalten gelb und kristallinisch. — Unl. in W., SVANBERG u.

STRUVE, H. in Alkalien unter B. von Alkalimolybdat und Alkaliphosphor-pentamolybdat. DEBRAY.

e)  $3K_2O, 18MoO_3, P_2O_5, 14H_2O$ . — Durch Umsetzung des entsprechenden Ammoniumsalzes (s. S. 960) mit KCl; Umkristallisieren bei etwa  $80^\circ$ . — Orangerote dicke kurzprismatische Kristalle, ganz vom Habitus der entsprechenden Wolframverbindung. Weit beständiger als das Ammoniumsalz. Wl. in k., sl. in h. Wasser. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 406; *J. B.* **1894**, 655).

	Berechnet	KEHRMANN			
		Gefunden			
$K_2O$	9.37		9.46	9.42	
$P_2O_5$	4.705	4.75	4.73	4.68	4.61
$H_2O$	7.705	7.77	7.64		

f)  $5K_2O, 17MoO_3, P_2O_5, xH_2O$ . — Aus konz. wss. Lsg. von  $3K_2O, 18MoO_3, P_2O_5, 14H_2O$  und verd. wss.  $KHCO_3$ . Nicht umkristallisierbar. — Hell citronengelbe schuppige Kristalle. Sehr unbeständig. KEHRMANN.

	Berechnet	KEHRMANN			
		Gefunden			
$K_2O$	15.35		15.17	14.91	
$P_2O_5$	4.64	4.79	4.76	4.67	

g)  $5K_2O, 15MoO_3, P_2O_5$ . — Durch wenig KOH aus c). — Weiß, unl., in mehr KOH vollständig l.; wird durch Säuren sogleich wieder in c) verwandelt. RAMMELBERG.

h)  $2K_2O, 5MoO_3, P_2O_5, 6H_2O$ . — Aus 1 Mol.  $K_2HPO_4$  und 2 Mol.  $MoO_3$ . S. bei l). — Büschelförmig angeordnete seidenglänzende Prismen. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 275).

		FRIEDHEIM			
$2K_2O$	188	16.24	16.72	16.66	
$5MoO_3$	720	62.17			
$P_2O_5$	142	12.26	12.62	12.46	
$6H_2O$	108	9.32	9.06	8.85	

$2K_2O, 5MoO_3, P_2O_5, 6H_2O$  1158 99.99

[Die im Original angegebenen Zahlen für Mo (61.60 bzw. 62.03) sind wohl aus der Differenz ermittelt. P.]

i)  $5K_2O, 10MoO_3, 2P_2O_5, 20H_2O$ . — Durch Lösen von Kaliumtrimolybdat in möglichst wenig KOH und Zufügen von etwas  $H_3PO_4$ . — Lange weiße glänzende rechtwinklige Prismen. Rhombisch bipyramidal;  $a:b:c = 0.9833:1:0.8209$ . Prismen von  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ , am Ende  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ .  $(111):(001) = *49^\circ30'$ ;  $(111):(100) = *57^\circ10'$ ;  $(111):(010) = 57^\circ47'$ . Verlieren das W. bei  $120^\circ$ . — Gef. 17.97%  $K_2O$ , 96.40  $MoO_3$ , 11.33  $P_2O_5$ , 14.30  $H_2O$ ; Summe 100.00. RAMMELBERG. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 869).

k)  $3K_2O, 5MoO_3, P_2O_5, 7H_2O$ . — 1. Dampft man eine mit wenig  $H_3PO_4$  versetzte Lsg. von  $MoO_3$  in HCl zum Sirup ein und sättigt mit KOH, so geseht das Ganze zu borsäureähnlichen Kristallen, die durch Abpressen und Umkristallisieren groß und meßbar erhalten werden. ZENKER (*J. prakt. Chem.* **58**, 261; *J. B.* **1853**, 355). — 2. Man schmilzt das entsprechende Ammoniumsalz (s. S. 961) mit der eben hinreichenden Menge  $KNO_3$ , löst in W. und läßt kristallisieren. DEBRAY. — 3. Durch Schmelzen von 1 Mol.  $K_2CO_3$  mit 2 Mol.  $MoO_3$  und Versetzen der Lsg. mit  $H_3PO_4$ . RAMMELBERG. — Farblose glasglänzende luftbeständige Kristalle. Rhombisch bipyramidal;  $a:b:c = 0.7199:1:0.7151$ . Beobachtete Formen  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ .  $(110):(010) = *54^\circ15'$ ;  $(011):(010) = 53^\circ26'$ ;  $(101):(101) = 89^\circ36'$ ;  $(111):(110) = *39^\circ15'$ ;  $(111):(101) =$

26°54'; (111):(011) = 38°56'. RAMMELBERG. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 869). — Schmilzt leicht beim Erhitzen unter Wasserabgabe zu einem h. gelblichen, k. farblosen rissigen Glase. Die wss. Lsg. reagiert sauer und gibt mit HCl oder HNO<sub>3</sub> einen gelben Nd., ZENKER, von Verb. d). DEBRAY. Vgl. Darst. (1) von d).

	Berechnet von		ZENKER	RAMMELBERG
	ZENKER			
3K <sub>2</sub> O	282.6	22.24	17.77	21.09
5MoO <sub>3</sub>	720	56.67		56.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	11.18	7.24	11.60
7H <sub>2</sub> O	126	9.91	14.50	10.62
3K <sub>2</sub> O,5MoO <sub>3</sub> ,P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,7H <sub>2</sub> O	1270.6	100.00		99.31

Nach ZENKER 4K<sub>2</sub>O,9MoO<sub>3</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,17H<sub>2</sub>O. DEBRAY gibt obige Formel, aber ohne Analysen mitzuteilen.

l) 2K<sub>2</sub>O,4MoO<sub>3</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,8H<sub>2</sub>O. — Aus 1 Mol. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und 2 Mol. MoO<sub>3</sub> (außer 5K<sub>2</sub>O,10MoO<sub>3</sub>,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,20H<sub>2</sub>O und 2K<sub>2</sub>O,5MoO<sub>3</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,6H<sub>2</sub>O). — Weiß, mikrokristallinisch. FRIEDHEIM.

			FRIEDHEIM	
2K <sub>2</sub> O	188	17.90	17.99	17.84
4MoO <sub>3</sub>	576	54.86		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	13.52	13.62	13.45
8H <sub>2</sub> O	144	13.71	13.61	13.70
2K <sub>2</sub> O,4MoO <sub>3</sub> ,P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,8H <sub>2</sub> O	1050	99.99		

m) K<sub>2</sub>O,2MoO<sub>3</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,13H<sub>2</sub>O. — Aus 1 Mol. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und 1 Mol. MoO<sub>3</sub> bei einer bestimmten Konz. — Konstitution:  $OP \begin{matrix} O \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OH \end{matrix} \cdot MoO_2 \cdot OK + x \text{ aq.}$  FRIEDHEIM.

[Wegen der im Original gegebenen Zahlen 37.54 und 38.06 für Mo vgl. unter h).]

			FRIEDHEIM	
K <sub>2</sub> O	94	12.40	12.53	12.55
2MoO <sub>3</sub>	288	38.00		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	18.73	18.90	18.63
13H <sub>2</sub> O	234	30.87	31.03	30.76
K <sub>2</sub> O,2MoO <sub>3</sub> ,P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,13H <sub>2</sub> O	758	100.00		

B. *Kaliumnitrat mit Kaliumphosphormolybdat*. 6KNO<sub>3</sub>,3K<sub>2</sub>O,5MoO<sub>3</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,9H<sub>2</sub>O. — Man treibt aus Ammoniumphosphordecamolybdat NH<sub>3</sub> mit überschüssigem KOH aus, und behandelt die Fl. vorsichtig mit HNO<sub>3</sub>. DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, 706); auch bei Wurtz (*Dictionn. de Chimie* **2**, 447).

C. *Ammoniumkaliumphosphormolybdat*. 6(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O,15K<sub>2</sub>O,60MoO<sub>3</sub>,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,12H<sub>2</sub>O. — Wird Ammoniumphosphordecamolybdat mit überschüssigem Kaliumacetat digeriert und die entstandene Lsg. weiter eingedampft, so scheidet sich unter starker Entw. von Essigsäure ein weißes Pulver ab, das mit A. gewaschen und bei 100° getrocknet, 2.71% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 13.46 K<sub>2</sub>O, 79.38 MoO<sub>3</sub>, 2.8 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.25 H<sub>2</sub>O enthält. — Weniger kristallinisch als die Natriumverb. Schmilzt beim Glühen und erstarrt kristallinisch. Säuren scheiden, besonders in der Wärme, einen gelben Nd. ab. SELIGSOHN (*J. prakt. Chem.* **67**, 477; *J. B.* **1856**, 375).

VII. **Kalium, Molybdän und Kohlenstoff**. A. *Kaliummolybdänoxalate*. a) K<sub>2</sub>O, Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,2C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O. Bzw. MoO(OH)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)K,xH<sub>2</sub>O. *Kaliumoxalomolybdat*. — Man gibt 2 Mol. Oxalsäure zu wss. Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,2SO<sub>3</sub>, erhitzt, fällt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Ba(OH)<sub>2</sub>, versetzt das Filtrat mit 1 Mol. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, konzentriert in CO<sub>2</sub> und läßt erkalten. — Rote Kristalle. Verliert in der Luftleere das Kristallwasser, dessen Menge bei gleichen Darstt. wechselt, und wird orange-gelb. Die Abgabe des Konstitutionswassers beginnt erst bei 115°; bei steigender Temp. tritt Zers. ein in MoO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>. In der wss. Lsg. geben KOH und NaOH, die entsprechenden Karbonate und andere Salze (wie NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Natrium-

acetat) einen aus einem Gemisch von  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  und  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  bestehenden Nd. — In der entwässerten Verb. gef. 16.20%  $\text{K}_2\text{O}$ , 65.80  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$ , 24.50  $\text{C}_2\text{O}_3$ , 12.27  $\text{H}_2\text{O}$ . BAILHACHE (*Compt. rend.* **135**, (1902) 862; *C.-B.* **1903** I, 16).

b)  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3$ . — 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird mit 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  geschmolzen und die Schmelze mit einer Lsg. von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  digeriert, wobei sie sich leicht löst. Aus der Lauge scheidet sich zuerst b) in swl. weißen Krusten aus, dann feine Nadeln von Kaliumtrimolybdät. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 365).

				ROSENHEIM	
$\text{K}_2\text{O}$	94	20.70		20.92	
$2\text{MoO}_3$	288	63.44		63.10	
$\text{C}_2\text{O}_3$	72	15.86	16.02		16.06
$\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3$	454	100.00			

c)  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus einer in der Siedehitze mit Molybdänsäure gesättigten Lsg. von  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ . Wie das Ammoniumsals (s. S. 966). ROSENHEIM (a. a. O., 368). — 2. Verd.  $\text{HNO}_3$  verwandelt Verb. a) in c). BAILHACHE.

				ROSENHEIM	
$\text{K}_2\text{O}$	94	16.20		16.56	
$2\text{MoO}_3$	288	49.64		49.30	
$2\text{C}_2\text{O}_3$	144	24.82	24.74		24.64
$3\text{H}_2\text{O}$	54	9.34			
$\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	580	100.00			

d)  $\text{K}_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Die Lsg. von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  wird mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  gekocht. — Glänzende Prismen. ROSENHEIM (a. a. O., 365).

				ROSENHEIM	
$\text{K}_2\text{O}$	94	28.66		28.39	
$\text{MoO}_3$	144	43.90	43.54		43.58
$\text{C}_2\text{O}_3$	72	21.96	21.87		21.77
$\text{H}_2\text{O}$	18	5.48			
$\text{K}_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	328	100.00			

B. *Kaliummolybdäntartrate*. a)  $\text{K}_2\text{MoO}_3, 2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ . *Kaliummolybdänylbitartrat*. — Durch Kochen von 1 Mol. Molybdänsäure mit 2 Mol. Kaliumbitartrat in Lsg. (Darst. in Lsg.) — Sowohl steigende Verdünnung als auch Erhöhung der Temp. haben wenig Einfluß auf die Stabilität dieses Komplexes. Weitere Unterr. s. Original. GROSSMANN u. PÖTTER (*Ber.* **38**, (1905) 3874).

b)  $\text{K}_2\text{MoO}_3, \text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . *Kaliummolybdäntartrat*. — Die Lsg. von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$  und 2 Mol. Kaliumbitartrat wird bis zur Sirupkonsistenz eingeeengt. — Amorph, weiß. Das spezifische Drehungsvermögen der Lsg. nimmt bei größerer Verdünnung außerordentlich schnell ab. Mit steigender Temp. wachsen, besonders in konz. Lsgg., die Drehungswinkel. ROSENHEIM u. ITZIG (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802).

		ROSENHEIM u. ITZIG		
Lufttrocken	Berechnet	Gefunden		
$\text{K}_2\text{O}$	21.27	21.79	21.39	21.34
$\text{MoO}_3$	32.58	32.68	32.55	

C. *Kaliummolybdäncyanverbindungen*. a)  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8, 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus einem Gemisch von 1 T.  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  (s. S. 986) und 2 T.  $\text{KCN}$  auf allmählichen Zusatz von 6 T. W. und Erwärmen der Lsg. zum Kochen. CHILESOTTI (*Gazz. chim. ital.* **34**, (1904) II, 493; *C.-B.* **1905** I, 597). Vgl. aber e). — 2. Man sättigt etwa 10%ig.  $\text{HSCN}$  durch Kochen am Rückflußkühler mit käuflicher Molybdänsäure, versetzt die tief violette Lsg. unter Umrühren mit Pyridin, sodaß

sie noch ganz schwach sauer bleibt, saugt ab, trocknet, behandelt bei Wasserbadtemperatur mit einer konz. Lsg. von 10 Mol. KCN, filtriert, läßt kristallisieren und kristallisiert das bisweilen schwarz gefärbte Kristallgemenge wiederholt um. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 97). — Aus W. auf vorsichtigen Zusatz von A. gelbe Kristalle. CHILESOTTI. Nach (2) bernstein-gelbe Kristalltafeln, rhombisch bipyramidal. Nach BUGGE  $a:b:c = 0.7028:1:0.3711$ . Rechtwinkelige Tafeln von  $a\{100\}$  mit  $m\{110\}$  und  $r\{101\}$ , klein und unvollzählig  $i\{121\}$ ,  $k\{021\}$ .  $(110):(100) = 35^{\circ}6'$ ;  $(101):(100) = 62^{\circ}10'$ . ROSENHEIM. — Sil. in W. mit neutraler Rk. Zersetzt sich im Sonnenlicht unter Rotfärbung. Gegen verd. Säuren, Alkalien,  $H_2O_2$ ,  $H_2S$ ,  $(NH_4)_2S$  beständig;  $KMnO_4$  und  $HNO_3$  oxydieren nur langsam. Reduziert Lsgg. von  $MoO_3$  in HCl und von Molybdaten in  $H_2SO_4$  unter Braunfärbung; färbt  $FeCl_3$  auch in verd. Lsg. intensiv blau, gibt mit Mercur- und Silbersalzen hellgelbe voluminöse Ndd. CHILESOTTI. Gibt mit allen Metallsalzen zunächst scheinbar amorphe Fällungen, die meist bei längerem Stehen unter der Lauge schön kristallinisch werden. ROSENHEIM.

	Berechnet		CHILESOTTI Gefunden		
K	31.51	31.83	32.19	31.83	31.69
Mo	19.32	19.13	19.31	19.53	
N	22.60	23.01	23.03	22.85	22.72
H <sub>2</sub> O	7.35	7.31			

CHILESOTTI gibt unter „Berechnet“ fälschlich 4 Mol. H<sub>2</sub>O an. Die gef. Zahlen entstammen neun Analysen.

			ROSENHEIM		
K	31.45	31.45	31.39		31.56
Mo	19.35	19.26	19.14		19.30
C	19.35		19.18		19.46
N	22.58		22.75		22.59
H <sub>2</sub> O	7.26		7.25		7.34

$K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$  99.99

H 0.81

1.04

1.17

b)  $4KCN, MoO_3, 10H_2O$ . — 25 g  $MoO_3$  werden mit 50 g KJ und 200 g 33% ig. HCl versetzt. Schon in der Kälte fällt grünlich-blaues Molybdänoxid. Man erwärmt auf dem Wasserbad und treibt Jod mit Wasserdampf ab. Hat die Fl. eine an  $K_2Cr_2O_7$  erinnernde Farbe angenommen, so vertreibt man den größten T. der HCl durch Einengen, neutralisiert mit KOH, wobei eine Zers. in  $Mo(OH)_2$  und  $K_2MoO_4$  erfolgt, und gibt eine konz. Lsg. von 20 g 99% ig. KCN zu. Sobald die Farbe in ein prächtiges Blau umgeschlagen ist, versetzt man mit einem großen Überschuß von KOH. Es scheiden sich sofort rote Kristalle ab, die nach Trocknen auf Thon nochmals in warmem W. gelöst und mit KOH gefällt werden. Trocknen auf Thon und Pressen zwischen Filtrierpapier. — In frischem Zustand prächtig blautichig rote rhombische Kristalle. Verliert bei zweistündigem Trocknen über  $H_2SO_4$  2 Mol. H<sub>2</sub>O. Die wss. Lsg. ist intensiv blau und läßt auf Zusatz von KOH wieder die roten Kristalle fallen. Bei rascher Abscheidung vereinigen sich diese zu Federfahnen ähnlich gruppierten Wachstumsformen, bei langsamer scheiden sich große flächenarme doppelbrechende Tafeln aus. (HUTCHINSON.) Verd. Säuren zersetzen in der Kälte nicht. Essigsäure bewirkt in der Hitze einen Farbumschlag in Grün; allmählich scheidet sich ein amorpher dunkelschwarzer, in  $NH_3$  unl. Nd. ab. Denselben gibt auch konz.  $H_2SO_4$ . Konz. HCl zers. ohne Fällung unter Braunfärbung. Konz.  $HNO_3$  entfärbt sofort unter Oxydation.  $AgNO_3$  gibt einen schwarzbraunen Nd., der durch  $HNO_3$  in weißes  $AgCN$  übergeführt wird.  $CuSO_4$  fällt schmutzgrün, Mercurisalze braungelb, Mercurosalze grünlich-

schwarz.  $\text{FeCl}_3$  schmutzig grünlichblau.  $\text{FeSO}_4$  schön braungelb. Bleiarzetat voluminös weiß. Gelbes Ammoniumsulfid färbt sofort grün, in der Hitze bildet sich Sulfomolybdat. Rhodansalze rufen in saurer Lsg. eine rote Färbung hervor, die beim Schütteln mit Ae. in diesen übergeht. Nitroprussidnatrium färbt die Lsg. schön grün. Hydroxylamin färbt zunächst grün, dann entsteht eine gelbbraune Fällung, die sich in  $\text{NH}_3$  mit brauner Farbe löst. — Fällt man die w. wss. Lsg. wiederholt mit A. und überläßt die Lsg. des Nd. in wenig W. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  längere Zeit der Kristallisation, so scheiden sich allmählich hell grünlichblaue undeutlich kristallisierte Blättchen aus von  $4\text{KCN} \cdot \text{MoO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , das jedoch kein bestimmtes chemisches Individuum zu sein scheint. (S. Original.) K. VON D. HEIDE u. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277). — S. a. ROSENHEIM u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148).

	Berechnet	VON D. HEIDE u. HOFMANN		
		Gefunden		
K	27.5	27.4	29.0	28.1
Mo	16.9	16.9	16.7	16.5
C	8.45	8.3	8.4	8.7
N	9.9	9.7	10.2	
H	3.5	3.4	3.6	

c)  $2\text{KCN} \cdot \text{MoO}_2(\text{CN})_2$ . — Gelbe Flocken von Molybdändioxydhydrat (nach (1) oder (2) auf S. 892) werden in einer Lsg. von KCN gelöst; die schön blaue Fl. wird konzentriert. — Blaue Nadeln. Die blaue Lsg. wird durch verd. Säuren braun, durch konz. Säuren zersetzt unter Entw. von HCN und Abscheidung eines braunen gelatinösen Nd. von  $\text{MoO}_2(\text{CN})_2$  (s. S. 967); als Endprodukt wird eine Lsg. von Molybdändioxyd erhalten. Die Lsg. gibt mit Bleisalzen einen weißbläulichen, mit Caprisalzen einen hellbraunen, mit Quecksilbersalzen einen blaugrünlischen und mit Silbersalzen einen tiefbraunen Nd. ( $2\text{AgCN} \cdot \text{MoO}_2(\text{CN})_2$ ). PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222). — S. jedoch K. VON D. HEIDE u. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277).

		PÉCHARD		
2K	78	25.16	25.7	24.9
$\text{MoO}_2$	128	41.29	41.4	41.3
4CN	104	33.55	32.8	33.2
$2\text{KCN} \cdot \text{MoO}_2(\text{CN})_2$	310	100.00	99.9	

d)  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{CN})_5$ . — Erhitzt man  $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (s. S. 973) mit stark überschüssigem wss. KCN zum Kochen, oder macht man die Lsgg. stark ätzalkalisch, so erhält man tiefhimmelblaue Lsgg., aus denen bei schnellem Eindampfen und schnellem Abkühlen, besonders bei weiterem Zusatz von KOH, prachtvolle violettrote Blättchen, sonst tiefblaue Nadeln sich abscheiden. Siehe K. VON D. HEIDE u. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277), besonders Verb. b). Die besonderen Darstellungsbedingungen konnten nicht festgestellt werden. ROSENHEIM u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 154).

e)  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{CN})_5$ . — Zu 1 g-Mol.  $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (s. S. 973) setzt man allmählich eine möglichst konz. wss. Lsg. von 8 bis 10 g-Mol. KCN und erwärmt dabei vorsichtig auf dem Wasserbad. Man erhält, während mit den Wasserdämpfen Pyridin und etwas HCN entweichen, meist eine braungelbe, mitunter eine grünliche Lsg., aus der sich nach starkem Einengen beim Stehen im Exsikkator goldgelbe Blättchen, beim langsamen Kristallisieren bernsteingelbe Säulen ausscheiden. (Aus den grünlichen Lsgg. kristallisiert daneben in kleinen Mengen ein blauer Stoff.) — Sll. in W.; daraus umkristallisierbar. Die wss. Lsg. ist sehr beständig, auch gegen Alkalien, und gibt mit den Lsgg. von Metallsalzen doppelte Umsetzung. Silber- sowie Quecksilbersalze veranlassen braungelbe flockige Ndd. der entsprechenden Salze des Molybdäncyancomplexes. —

Ist die von CHILESOTTI (*Rivista Tecnica* 4, (1904) 7) als  $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$  bezeichnete Verb. [siehe a)]. ROSENHEIM u. KOSS.

	d) ROSENHEIM u. KOSS			e) ROSENHEIM u. KOSS		
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
K	30.30	30.30	30.84	36.58	36.87	36.76
Mo	25.50	25.68	25.19	18.01	18.29	18.46
N	18.60	18.20	18.42	21.01		20.79
O zur Oxydation	4.24	4.20	4.18	1.50	1.82	1.83

f)  $4KCN, MoO_2, NH_2OH, H_2O$ . — 10 g käufliche Molybdänsäure werden mit einem mäßigen Überschuf über die zur B. des  $K_2MoO_4$  nötige Menge KOH versetzt und in der eben hinreichenden Menge W. gelöst. Dann wird eine konz. Lsg. von 20 g 99%igem KCN in W. zugegeben und 5 g  $NH_2OH, HCl$  eingetragen. Es tritt gelbrote Färbung auf; beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt eine langsame, aber stetige Entw. von N, die unter zeitweisem Zusatz einiger Tropfen KOH 2 bis 3 Stunden lang im Gange gehalten wird. Ist die Farbe der Lsg. schön rotviolett geworden, so scheidet sich bei genügender Konz. ein violetter Körper kristallinisch ab, der auf Thon getrocknet, in wenig h. W. gelöst und in starke k. KOH hineinfltriert wird. Es fallen (je nach der Stärke des KOH) entweder sofort kleine Schuppen aus, oder es bilden sich in mehreren Tagen bis zu 5 mm große Kristalle. Trocknen auf porösem Thon und Pressen mit Filtrierpapier. — Prächtigt violette monokline Kristalle. Beobachtete Formen {100}, {010}, {101}. Die rote wss. Lsg. zeigt eine charakteristische Absorption im Grün. Durch die Einw. der Luft entstehen allmählich gelbe Oxydationsprodukte. Aus der wss. Lsg. fällt A. amorphe Flocken, während KOH den Körper kristallinisch abscheidet. Verd. Säuren zersetzen unter intensiver Rotfärbung, während HCN entweicht. KSCN färbt in schwach saurer Lsg. prächtig rot. Starke Reduktionsmittel, z. B.  $SnCl_2$ , zerstören leicht. Auch Natriumamalgam und überschüssiges Hydroxylamin zers. Mercurosalze fallen schwarzbraun, Mercurisalze schmutzig gelblich weiß.  $Pb(NO_3)_2$  gibt einen schön rötlichbraunen,  $FeSO_4$  einen schwarzen,  $FeCl_3$  einen grünlichen Nd. Gelbes Ammoniumsulfid verändert in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Gelbfärbung auf; durch Ansäuern wird dann  $MoS_3$  gefällt. VON D. HEIDE u. K. A. HOFMANN.

	VON D. HEIDE u. HOFMANN		
	Berechnet	Gefunden	
K	35.5	35.5	34.9
Mo	21.9	21.9	21.5
C	10.9	10.6	11.2
N	15.9	16.6	16.7
H	1.2	1.4	

D. *Kalium, Molybdän, Kohlenstoff und Schwefel.* a)  $6KCN, Mo_2S_3, 5H_2O$ . — Man löst Molybdänsulfidhydrat (durch Fällen einer Lsg. von  $MoO_2$  in  $HCl$  mit  $H_2S$  erhalten) in wss. KCN, versetzt mit A., löst das schwere grüne allmählich erstarrende Öl nach dem Abgießen des A. in wenig W. und läßt kristallisieren. Je nach der Dauer der Einw. von KCN auf  $MoS_2$  und je nach der Konzentration lassen sich aus den ganz ähnlich gefärbten grünen Lsgg. drei verschiedene Verb. abscheiden. Einer milden und kurz dauernden Einw. entspricht diese Verb. (auf Thon getrocknet). — Grüne Nadelchen von seidenartigem Glanz. Sll. in W. gelblichgrün. Die Lsg. gibt mit  $HgNO_3$  einen olivengrünen, mit  $Hg(NO_3)_2$  einen bläulichgrünen Nd.  $CuSO_4$  fällt rotbraun,  $AgNO_3$  gelblich. Ferrosalz verändert nicht, Ferrisalz gibt eine braune Färbung. Bleisalze fallen nicht. Gelbes Ammoniumsulfid bildet beim Erwärmen Sulfo-molybdat. Alkalien verändern nicht. Verd. Mineralsäuren zersetzen in der Kälte nur langsam. VON D. HEIDE u. K. A. HOFMANN.

	Berechnet	VON D. HEIDE U. HOFMANN	
		Gefunden	
K	30.5	30.2	30.7
Mo	25.0	25.1	25.7
S	12.3	12.0	
C	9.4	9.8	
H	1.3	1.5	1.5

b)  $5\text{KCN}, \text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt das rotbraune  $4\text{KCN}, \text{Mo}_2\text{SO}(\text{CN})_2, 4\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 998) mit der ursprünglichen Mutterlauge längere Zeit über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen; es treten an seine Stelle allmählich schwarzgrüne Kristalle, neben einem schwarzen amorphen Nd.; letzterer wird entfernt und die Substanz einmal aus W. bei gewöhnlicher Temp. umkristallisiert. Trocknen zwischen Filtrierpapier. — Dicktafelige bis 10 mm lange mit schwarzem Augit vergleichbare Kristalle, im auffallenden Licht schwarz, an den Kanten grün durchscheinend. Rkk. der grünen wss. Lsg.: Verd. Mineralsäuren und Alkalien verändern in der Kälte nicht. Verd.  $\text{HNO}_3$  oxydiert in der Wärme. Gelbes Ammoniumsulfid bildet beim Erwärmen Sulfomolybdat.  $\text{CuSO}_4$  fällt grünlichgelb,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  schmutziggelb,  $\text{HgNO}_3$  grünblau,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  grünlich-weiß.  $\text{AgNO}_3$  gibt einen schön schwarzbraunen Nd., der durch  $\text{HNO}_3$  in  $\text{AgCN}$  übergeführt wird.  $\text{KSCN}$  färbt in saurer Lsg. gelbbraun,  $\text{FeCl}_3$  rotbraun. VON D. HEIDE U. K. A. HOFMANN.

	Berechnet	VON D. HEIDE U. HOFMANN		
		Gefunden		
K	20.6	20.5	20.4	20.1
Mo	30.4	30.5	30.2	30.2
S	13.5	13.6	13.5	13.1
C	10.3	10.2	9.6	
N	11.9	12.5	11.1	
H	1.5	1.9	1.3	

c)  $2\text{KCN}, \text{MoS}_2(\text{CN})_2$ . — 1. Man verdunstet die tiefgrüne Lsg. des durch Fällen einer sauren Lsg. von  $\text{MoO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhaltenen rötlichbraunen Nd. von  $\text{MoS}_2$  in wss. KCN. — 2. Durch Kochen einer Lsg. von Kaliumsulfomolybdat mit KCN im Überschuß. — Schwarze, aus feinen Nadeln bestehende M. In der Wärme mit Säuren behandelt, hinterläßt sie unter Entw. von HCN braunes  $\text{MoS}_2$ . Die grüne Lsg. (s. oben) wird durch A. gefällt, gibt mit Bleisalzen einen grünen, mit Silbersalzen einen roten, mit Cuprisalzen einen braunen Nd. PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222). — S. jedoch VON D. HEIDE U. K. A. HOFMANN.

	PÉCHARD			
2K	78	22.80	22.5	22.9
4CN	104	30.41	30.6	30.1
$\text{MoS}_2$	160	46.79	47	46.9
$2\text{KCN}, \text{MoS}_2(\text{CN})_2$	342	100.00	100.1	99.9

d)  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Beim Kochen von 1 T.  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  (s. S. 986) mit 4 T.  $\text{KSCN}$  in 4 T. W. Umkristallisieren aus A. und dann sd. W. — Kleine gelbe Kristalle. Verlieren über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und bei  $90^\circ$  bis  $95^\circ$  unter Rotfärbung das  $\text{H}_2\text{O}$ . Die wss. Lsg. gibt mit sd. KOH oder  $\text{NH}_3$  einen braunen Nd., trübt sich mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in der Wärme.  $\text{HNO}_3$  oxydiert unter Entw. von Nitrosodämpfen und HCN.  $\text{H}_2\text{O}_2$  färbt zunächst grün, dann blau und schließlich gelb unter B. von HCN. Ähnlich wirkt Br auf die alkal. Lsg. Bleiacetat gibt einen gelben,  $\text{AgNO}_3$  einen flockigen gelben,  $\text{HgNO}_3$  einen roten, sich bald bräunenden und  $\text{HgCl}_2$  einen ähnlich gefärbten Nd. CHILESOTTI (*Gazz. chim. ital.* **34**, (1904) II, 493; *C.-B.* **1905** I, 597).

	Berechnet	CHILESOTTI	
		Gefunden	
K	18.52	18.60	
Mo	15.14	14.94	15.00
S	30.33	30.22	30.35
$\text{H}_2\text{O}$	11.37		11.40 11.54

e)  $\text{KSCN}, \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Verdunsten der tiefgelben mit Essigsäure versetzten Mischung von KSCN und saurem Kaliummolybdat. — Gelbe Prismen. Wird durch W. unter Abscheidung von Kaliumtrimolybdat zerlegt. L. in verd. HCl; die so erhaltene orangegelbe Lsg. gibt mit Zn oder Ae. die charakteristische purpurrote Färbung, die die Folge der B. von  $\text{MoO}_2$  ist. PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

f)  $4\text{KCN}, \text{Mo}_2\text{OS}(\text{CN})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch rasches Eindunstenlassen der grünen Lsg. des  $\text{MoS}_2$  in KCN bei gewöhnlicher Temp. in der Luftleere. S. bei  $6\text{KCN}, \text{Mo}_2\text{S}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  (S. 996). Trocknen auf Thon. — Rotbraune, bis 2 bis 3 mm lange Nadelchen. Ll. in W.; gegen verd. Säuren und Alkalien recht beständig. Hydroxylamin zerstört beim Kochen unter Abscheidung eines rostfarbigen Nd. S. a. bei  $5\text{KCN}, \text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3, 7\text{H}_2\text{O}$  (S. 997). VON D. HEIDE U. K. A. HOFMANN.

	Berechnet	VON D. HEIDE U. HOFMANN	
		Gefunden	
K	25.0	25.4	24.7
Mo	30.8	29.6	29.3
S	5.1	5.2	5.3
C	11.5	11.4	
N	13.5	13.5	
H	1.3	1.5	

g)  $\text{K}_3\text{MoOH}(\text{SCN})_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . — 30 g käufliches Ammoniumpolymolybdat und 30 g KOH werden in 150 ccm W. gelöst und gekocht, bis  $\text{NH}_3$  völlig entwichen ist; nach dem Erkalten fügt man eine Lsg. von 120 g KSCN in 100 ccm W. und 150 ccm rauchende HCl zu und reduziert 4 Stunden lang an großer glatter Pt-Kathode bei etwa 9 Volt mit max. 2[?] Amp. Die filtrierte tief braunrot gefärbte Lsg. bleibt im Eisschrank über Nacht stehen. Das Filtrat von den rötlichen Kristallen wird nach Zugabe von 20 g KSCN nochmals 4 Stunden elektrolysiert; die filtrierte, nun rein gelbe Lsg. scheidet in der Kälte eine zweite reichliche Kristallisation ab. Einmaliges Waschen beider Kristallisationen mit verd. HCl, Abpressen auf Thonteller. Zur Reinigung wird eine konz. wss. Lsg. des Rohmaterials in der Luftleere bei Zimmertemperatur langsam eingedunstet. Waschen mit W., Trocknen auf Thon an der Luft. — Bernsteinengelbe Kristalle. Die Leitfähigkeit entspricht der Annahme, daß in der Lsg. ein dreiwertiges komplexes Anion neben drei Kaliumionen vorhanden ist. MAAS U. SAND (*Ber.* **41**, (1908) 1500).

h)  $\text{K}_3\text{MoOH}(\text{SCN})_6, \text{CH}_3, \text{COOH}$ . — Man setzt zu 1 Vol. der konz. Lsg. von Verb. g)  $\frac{1}{2}$  Vol. 2n. Essigsäure. Die nach starker Kühlung ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit  $\frac{1}{2}$  n. Essigsäure gewaschen und auf Thon abgepreßt. — Reingelbe flächenreiche mit der  $\text{NH}_4$ -Verb. [s. S. 967] isomorphe Kristalle. MAAS U. SAND. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7124 : 1 : 0.6318. Kombination von  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $k\{01\bar{1}\}$ ,  $r\{101\}$ . Zwillinge nach  $\{01\bar{1}\}$ .  $(100) : (1\bar{1}0) = 35^\circ 28'$ ;  $(011) : (0\bar{1}1) = 64^\circ 34'$ ;  $(110) : (011) = 71^\circ 57'$ ;  $(110) : (101) = 57^\circ 17\frac{1}{2}'$ ;  $(011) : (101) = 50^\circ 46'$ ;  $(101) : (101) = 83^\circ 8'$ . Deutlich spaltbar nach m. Die Ätzfiguren beweisen deutlich die Zugehörigkeit zur pyramidalen Klasse. ROSICKÝ (*Z. Kryst.* **46**, (1909) 374).

	g)			h)	
	Berechnet	MAAS U. SAND Gefunden		Berechnet	MAAS U. SAND Gefunden
K	18.04	18.10	K	18.38	18.44
Mo	14.75	14.33	Mo	15.03	14.86
SCN	53.53	53.96	SCN	54.53	54.31
N	12.91	13.14	C	15.03	14.83
H <sub>2</sub> O	11.07	10.40	N	13.16	13.32
			H	0.79	1.15

## Molybdän und Rubidium.

**I. Rubidium, Molybdän und Sauerstoff.** A. *Rubidiummolybdate.* a)  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — 1 Mol.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  wird mit 3 Mol.  $\text{MoO}_3$  zusammengeschmolzen, die weiße kristallinische Schmelze gepulvert, und der erste wss. Auszug über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konzentriert. — Feine weiße Nadeln. MUTHMANN U. NAGEL (*Ber.* 31, (1898) 1836). [Vgl. Verb. b.)]

MUTHMANN U. NAGEL		
$\text{Rb}_2\text{O}$	29.25	29.12
$\text{MoO}_3$	67.92	67.97
$\text{H}_2\text{O}$	2.83	3.09
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100.00	100.18

b)  $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Rubidiumparamolybdat.* — Schmilzt man  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit überschüssigem  $\text{MoO}_3$ , so erstarrt die gelblich gefärbte Schmelze weiß und kristallinisch, löst sich dann vollständig in h. W. und setzt beim Erkalten dünne glänzende 2 bis 3 mm lange sechsseitige gestreifte Prismen ab, die durch Umkristallisieren aus h. W. zu reinigen und zwischen Papier zu pressen sind. — Swl. in k., weit leichter in sd. Wasser. — Verliert beim Glühen  $4.81\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , treibt beim Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $11.06\%$   $\text{CO}_2$  aus (ber. 4.66 und 11.43). DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] 30, (1867) 233). DELAFONTAINE gibt, durch die fehlerhafte Annahme,  $\text{Rb}_2\text{O}$  habe das Mol.-Gew. 282, veranlaßt, die Formel  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wofür wohl die obige zu setzen ist. JÖRGENSEN.

c)  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ . *Normales Rubidiummolybdat.* — Durch Glühen von  $2\text{RbFl} \cdot \text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an der Luft. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 51).

B. *Rubidiumpermolybdate.* — Verb. a), b), c) auch als *Rubidiumosomolybdate* bezeichnet. — a)  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Bildete sich einmal beim Stehen einer sehr verd. Lsg. von A. a) in  $5\%$ igem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . — Helleitronengelbe ziemlich undeutlich ausgebildete Kriställchen. MUTHMANN U. NAGEL.

MUTHMANN U. NAGEL			
$\text{Rb}_2\text{O}$	21.88	22.50	22.09
$\text{MoO}_3$	67.77	67.58	
O	1.88	2.08	
$\text{H}_2\text{O}$	8.47	8.32	
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.48	

b)  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Mutterlauge von d) beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus  $\text{H}_2\text{O}_2$ -haltigem W. umkristallisierbar. — Citronengelbe sternförmig gruppierte monokline Nadeln. Verwittert nach längerem Liegen an der Luft unter Wasserverlust. MUTHMANN U. NAGEL. — S. a. bei c).

MUTHMANN U. NAGEL			
$\text{Rb}_2\text{O}$	27.03	27.72	27.44
$\text{MoO}_3$	62.79	62.25	62.54
O	2.33	2.10	2.21
$\text{H}_2\text{O}$	7.85	7.40	7.81
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.47	100.00

c)  $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird in  $5\%$ igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. Die hellgelbe Lsg. gibt beim Eindunsten b), aus der Mutterlauge jedoch kristallisiert nach längerem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  c). — Monokline Kristalle. MUTHMANN U. NAGEL.

MUTHMANN u. NAGEL			
Rb <sub>2</sub> O	32.71	32.63	
MoO <sub>3</sub>	59.08	58.95	
O	1.88	1.99	2.05
H <sub>2</sub> O	6.33	7.25	
<hr/> 3Rb <sub>2</sub> O, 5MoO <sub>3</sub> , 2MoO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O		100.00	100.82

d) 3Rb<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>4</sub>, 14H<sub>2</sub>O. — Etwa 10 g wasserfreies Rb<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub> werden unter Erwärmen mit 30 ccm 25 %igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zur vollständigen Lsg. digeriert. Aus der tieforange-roten Fl. scheidet sich in 24 Stunden über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> d) ab, das von der Mutterlauge abfiltriert (s. bei b)), mit abgekühltem A. und Ae. gewaschen und zwischen Fließpapier gepreßt wird. — Amorph, tief gelbrot. MUTHMANN u. NAGEL.

MUTHMANN u. NAGEL			
Rb <sub>2</sub> O	23.15	23.47	23.23
MoO <sub>3</sub>	59.75	60.25	
O	6.64	6.69	
H <sub>2</sub> O	10.46	10.39	
<hr/> 3Rb <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>4</sub> , 14H <sub>2</sub> O		100.00	100.80

II. Rubidium, Molybdän und Schwefel. *Rubidiummolybdänsulfid*. 2Rb<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, 2SO<sub>2</sub>, 1/2H<sub>2</sub>O. — Eine möglichst gesättigte Lsg. der Verb. A, b) wird bei gewöhnlicher Temp. mit SO<sub>2</sub> gesättigt. — Verhalten und Aussehen dem Kaliumsalz entsprechend (s. S. 982). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

	ROSENHEIM	
	Berechnet	Gefunden (Mittel)
Rb <sub>2</sub> O	30.27	30.55
MoO <sub>3</sub>	58.58	58.34
SO <sub>2</sub>	10.41	10.39

### III. Rubidium, Molybdän und Halogene. A. *Rubidiummolybdänoxyfluoride*.

a) *Von zweifelhafter Zusammensetzung*. — Die schwach erwärmte Mutterlauge von A, b) erfüllt sich beim Versetzen mit überschüssiger HFl mit feinen seiden-glänzenden Nadeln, die aus reinem W. unverändert kristallisierbar sind. — Dem Kaliumtantalfuorid sehr ähnlich. Schmilzt beim Glühen an der Luft zu gelbem Glase, das beim Erkalten weiß und opak erstarrt. Verliert [bei welcher Temp.?] 5.85 % [reines?] H<sub>2</sub>O. DELAFONTAINE. Die Analyse, aus der DELAFONTAINE, mit Rb<sub>2</sub>O fehlerhaft = 282 gesetzt, die Formel 2RbFl, 2MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O berechnet, läßt keine Berechnung zu. JÖRGENSEN.

b) 2RbFl, MoO<sub>3</sub>Fl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. *Rubidiumfluoxypermoxylybdat*. — Eine Lsg. von RbCl (2 Mol.) in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird in eine Lsg. von MO<sub>3</sub> (1 Mol.) in HFl gegossen. Man löst die aus der gelben Fl. beim Verdampfen auf dem Wasserbad erhaltenen gelben spitzen, meist gruppenweise angeordneten Kristalle in h., eine Spur HFl enthaltendem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kristallisiert die beim Abkühlen ausgeschiedenen Blättchen aus konz. HFl (Lsg. intensiv gelb) und trocknet zwischen Fließpapier. — Gelbe vollständig durchscheinende glänzende monoklin prismatische Kristalle. Isomorph mit dem Kaliumfluoxypermoxylybdat. Nach BUCCA (Aufstellung von GOSSNER), GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 599): a : b : c = 1.0260 : 1 : 0.9938; β = 102° 15'. Beobachtete Formen: c{001}, r{101}, ρ{101̄}, q{011}, u{032}. Dünnblättrig nach c. (001) : (011) = \*44° 9' 4"; (001) : (032) = 55° 32'; (001̄) : (101̄) = 49° 59'; (001) : (101) = \*38° 8'; (101̄) : (032) = 68° 31'. Entwickelt bei 100° Wasserdampf von neutraler Rk. ohne Farbenänderung. Beginnt über 150° O zu verlieren und sich allmählich zu entfärben; verwandelt sich beim Glühen an der Luft in Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. In k. W. löslicher als die Kaliumverbindung. Die h. gesättigte Lsg. ist dunkelgelb; reduziert, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, energisch KMnO<sub>4</sub> unter Entw. von Sauerstoff. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51).

	Berechnet	PICCINI Gefunden
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	80.88	81.03
Fl	18.62	19.22
H <sub>2</sub> O	4.41	4.32

B. *Rubidiummolybdänchlorid*. Rb<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. — Aus der Lsg. von MoCl<sub>3</sub> durch RbCl. — Rote Kristallkrusten und kristallinisches rotes Pulver. L. in W., fast unl. in A. und Äther. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652).

C. *Rubidiummolybdänoxychloride*. a) 2RbCl·MoOCl<sub>3</sub>. *Bzw. Rubidiummolybdänylchlorid*. — Darst. wie beim Kaliumsalz (S. 987). — Rhombische scheinbar reguläre Otaeder. Grün mit einem Stich ins Gelbliche. Weniger l. als das Kaliumsalz. NORDENSKJÖLD (*Ber.* **34**, (1901) 1572).

	B. Berechnet	CHILESOTTI Gefunden (Mittel)		C, a) Berechnet	NORDENSKJÖLD Gefunden
Rb	36.91	36.80	Rb	37.11	35.97
Mo	20.75	21.02	Mo	20.85	20.48
Cl	38.34	38.34	Ox.O	1.72	1.89
			Cl	38.56	38.74

b) RbCl·MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. *Bzw. Monorubidiumtrichlormolybdat*. MoOCl<sub>3</sub>(ORb)·H<sub>2</sub>O. — Aus der stark chlorwasserstoffsäuren Lsg. der Komponenten im Verhältnis 1 : 4 (auch einmal 1 : 8). S. bei c). — Körnige Kristalle. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

	Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden			
Rb	25.29		25.5		
Mo	28.42	28.8	28.9	28.8	28.7
Cl	31.49	30.9		32.0	30.7

c) 2RbCl·MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *Bzw. Dirubidiumtetrachlormolybdat*. MoCl<sub>4</sub>(ORb)<sub>2</sub>. — Man bringt 1 Mol. RbCl und 2 Mol. MoO<sub>3</sub> in 20%iger HCl zusammen. [Doch wohl unter Anwendung von MoO<sub>3</sub>·2HCl?, s. beim Cäsiumsalz, S. 1003. KIESER.] — Sechseckige mehr oder weniger dicke gut begrenzte Tafeln. Verhält sich wie das Cäsiumsalz. WEINLAND u. KNÖLL.

		WEINLAND u. KNÖLL	
Rb	38.77	39.6	38.7
Mo	21.79	21.3	21.5
O	7.25		
Cl	32.19	31.7	31.7
<hr/> MoCl <sub>4</sub> (ORb) <sub>2</sub>		<hr/> 100.00	

D. *Rubidiummolybdänoxybromid*. 2RbBr·MoOBr<sub>3</sub>. *Bzw. Dirubidiumpentabrommolybdänit*. MoBr<sub>3</sub>·Br<sub>2</sub>Rb·ORb. — Aus Lsgg., die 1 bis 4 Mol. Mo auf 1 Mol. Rb bei Ggw. schwacher oder starker HBr enthalten. S. bei tetrabrommolybdäniger Säure (S. 948). — Rhombische Pyramiden mit Basis; im durchfallenden Licht teils dunkelrot, teils gelbgrün. WEINLAND u. KNÖLL.

	Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden	
Rb	25.03	24.1	25.7
Mo	14.06	13.8	14.2
Br	58.57	58.0	59.1

## Molybdän und Cäsium.

**I. Cäsium, Molybdän und Sauerstoff.** A. *Cäsiummolybdate*. a) *Cäsiumparamolybdat*. — Man kocht die Lsg. von 1 Mol.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit etwa 2 Mol. Molybdänsäure bis zur Auflösung und engt dann ein. — Wl., scheidet sich schon aus verd. Lsg. kristallinisch ab. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

b)  $\text{Cs}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$ . *Cäsiumtetramolybdat*.  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Man schmilzt 1 Mol.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit 3 Mol.  $\text{MoO}_3$  und kocht wiederholt mit W. aus. — Un deutlich kristallisiert. MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 1836).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Die h. wss. Auszüge von  $\alpha$ ) werden vereinigt und eingedunstet, die entstandenen Kristalle von neuem in h. W. gelöst und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedunstet. — Kleine, anscheinend quadratische Täfelchen von starker Doppelbrechung. MUTHMANN u. NAGEL.

$\alpha$ )	MUTHMANN u. NAGEL		$\beta$ )	MUTHMANN u. NAGEL	
$\text{Cs}_2\text{O}$	32.87	33.25	$\text{Cs}_2\text{O}$	31.56	32.08
$\text{MoO}_3$	67.13	66.72	$\text{MoO}_3$	64.43	64.08
$\text{Cs}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$	100.00	99.97	$\text{H}_2\text{O}$	4.03	4.39
			$\text{Cs}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	100.02	100.55

B. *Cäsiumpermolybdate*. a)  $3\text{Cs}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 3\text{MoO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Die von b) abfiltrierte Fl. wird im Exsikkator eingedunstet. Von einem amorphen hellgelben in geringer Menge entstandenen Nd. muß mehrmals abfiltriert werden. — Gelbe, zu unregelmäßigen Haufwerken verwachsene Kristalle mit ziemlich starker Doppelbrechung. MUTHMANN u. NAGEL.

	MUTHMANN u. NAGEL	
$\text{Cs}_2\text{O}$	35.16	35.28
$\text{MoO}_3$	59.85	59.50
O	2.00	2.06
$\text{H}_2\text{O}$	2.99	3.44
$3\text{Cs}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 3\text{MoO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.28

b)  $\text{Cs}_2\text{O}, 4\text{MoO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der w. Lsg. von A, b) in 25%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zuerst abgeschieden. S. a. unter a). — Orangerot, amorph. Fällt aus einer Lsg. in h. W. bei schnellem Abkühlen unverändert wieder aus. MUTHMANN u. NAGEL.

	MUTHMANN u. NAGEL	
$\text{Cs}_2\text{O}$	27.38	27.05
$\text{MoO}_3$	55.92	56.63
O	6.21	5.98
$\text{H}_2\text{O}$	10.49	10.65
$\text{Cs}_2\text{O}, 4\text{MoO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.31

**II. Cäsium, Molybdän und Schwefel.** A.  $\text{Cs}_2\text{MoS}_4$ . *Normales Cäsiumsulfomolybdat*. — Schöne rote Nadeln ohne grünen Flächenschimmer. KRÜSS (*Ann.* **225**, (1884) 1).

B.  $\text{CsMoS}_6$ . *Cäsiumhexasulfomoybdat*. — Aus  $\text{NH}_4\text{MoS}_6, \text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{CsCl}$ . — Lange schwarze Stäbe, fast unl. in Wasser. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 55).

c) *Cäsiummolybdänsulfit*.  $2\text{Cs}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 2\text{SO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Eine möglichst gesättigte Lsg. des Caesiumparamolybdats wird bei gewöhnlicher Temp. mit  $\text{SO}_2$  gesättigt. — Verhalten und Aussehen wie beim Kaliumsalz (s. S. 982). — Gef. im Mittel 36.89%  $\text{Cs}_2\text{O}$ , 47.53  $\text{MoO}_3$ , 8.28  $\text{SO}_2$  (ber. 37.11, 47.37, 8.42). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

**III. Cäsium, Molybdän und Halogene.** A. *Cäsiumfluoxypermolybdat*.  $2\text{CsFl}$ ,  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2, \text{H}_2\text{O}$  (?). — Wie beim Rubidiumsals. Aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelbe Blättchen. — Gef. 51.9% Cs, 20.71 Mo (ber. 52.7, 19.0). PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51).

B. *Cäsiummolybdänchlorid*.  $\text{Cs}_2\text{MoCl}_5, \text{H}_2\text{O}$ . — Entsteht in drei ähnlichen roten, mehr oder weniger kristallinischen Formen. L. in W., fast unl. in A. und Äther. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652).

	Berechnet	CHILESOTTI Gefunden		
Cs	47.71	47.59		
Mo	17.23	17.46	17.39	17.43
Cl	31.82	(31.12)		31.68

C. *Cäsiummolybdänoxychloride*. a)  $2\text{CsCl}, \text{MoOCl}_3$ . *Bzw. Cäsiummolybdänylchlorid*. — Darst. und Kristallform wie beim Rubidiumsals (s. S. 1001). Gelblichgrün; wl. NORDENSKJÖLD (*Ber.* **34**, (1901) 1572).

	Berechnet	NORDENSKJÖLD Gefunden	
Cs	47.88	46.08	
Mo	17.28	17.48	
Ox. O	1.45	1.53	
Cl	31.95	31.92	

b)  $\text{CsCl}, 3\text{MoO}_2\text{Cl}_2, 11\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. saures chloriertes Cäsiumtrimolybdat*.  $\text{Mo}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{14}, \text{Cs}_2\text{O}, 22\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Sind bei c) die Lsgg. genügend an Cs verarmt, so scheidet sich b) aus. — 2. Gelegentlich auch direkt aus Lsgg., die auf 1 Mol. CsCl 8 oder 12 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthalten; dies scheint von der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure und auch von der Temp. abhängig zu sein. S. a. bei d). — Wetzsteinförmige Kristalle und flache trapezförmige Prismen. Äußerst hygroskopisch. Im übrigen Verhalten wie c). WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

	Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden				
Cs	13.79	13.7	13.3			
Mo	29.9	29.4	29.4	29.1	29.1	29.5
Cl	25.77	25.0	25.9	26.2	25.9	25.8

c)  $\text{CsCl}, \text{MoO}_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. Monocäsiumtrichlormolybdat*.  $\text{MoOCl}_3(\text{OCs}), \text{H}_2\text{O}$ . — Man bringt 1 Mol. CsCl und 4 oder 8 Mol.  $\text{MoO}_3$  in stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. zusammen und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen. S. a. bei b) und d). — Grünlichgelbe große vielflächige hygroskopische Kristalle. Das in der Mutterlauge gelbgrüne Salz färbt sich während des Abtrocknens zwischen Filtrierpapier oberflächlich grün infolge teilweiser Reduktion von  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . (Die oberflächliche Veränderung erleiden alle sauren Salze.) W. zers. unter Abscheidung von Molybdänsäure. WEINLAND u. KNÖLL.

	Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden			
Cs	34.5			34.6	
Mo	24.92	25.5	25.8	25.2	25.7
O	8.3				
Cl	27.61	27.4	27.3	27.7	27.0
$\text{H}_2\text{O}$	4.67			5.1	

$\text{CsCl}, \text{MoO}_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  100.00

d)  $2\text{CsCl}, \text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . *Bzw. Dicäsiumtetrachlormolybdat*.  $\text{MoCl}_4(\text{OCs})_2$ . — Einer Lsg. von 2 oder 1 Mol.  $\text{MoO}_3, 2\text{HCl}$  in 15%oig. HCl wird eine wss. Lsg. von 1 Mol. CsCl zugesetzt und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen gelassen. Sollte hier (sowie bei b) oder c)) sich auch Trichlormolybdänsäure (an ihrer fein prismatischen Form kenntlich) ausscheiden, so wird sie durch ganz schwaches Erwärmen der Lsg. samt den Kristallen beseitigt: die Säure löst sich dabei viel rascher als das saure Salz. — Gelbgrüne

körnige hygroskopische Kristalle. W. zers. unter Abscheidung von weißer hydratischer Molybdänsäure. WEINLAND u. KNÖLL.

		WEINLAND u. KNÖLL		
Cs	49.63		48.9	
Mo	17.92	19.0	18.7	18.6
O	5.97			
Cl	26.48	26.6	26.8	27.0
$2\text{CsCl}, \text{MoO}_3\text{Cl}_2$		100.00		

D. *Cäsiummolybdänoxybromid*.  $2\text{CsBr}, \text{MoOBr}_3$ . *Bzw. Dicsiumpentabrommolybdänit*.  $\text{MoBr}_3, \text{Br}_2\text{Cs}, \text{OCs}$ . — Man bringt 1 Mol. CsBr und 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  in schwach oder stark bromwasserstoffsaurer Lsg. zusammen und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kristallisieren. S. bei tetrabrommolybdäniger Säure (S. 948). — Im auffallenden Licht schwarz glänzende, im durchfallenden granatrote oktaedrische Kristalle. WEINLAND u. KNÖLL.

		WEINLAND u. KNÖLL	
	Berechnet	Gefunden	
Cs	34.17	34.2	34.2
Mo	12.37	12.5	
Br	51.41	50.7	51.1

### Molybdän und Lithium.

A. *Lithiummolybdate*. a) *Lithiumparamolybdat*.  $3\text{Li}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst etwa 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  in der sd. Lsg. von 1 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , engt bis zur Sirupdicke ein und läßt über  $\text{P}_2\text{O}_5$  stehen. — Weiße Nadelchen. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180). (Vgl. auch b).)

	Berechnet	ROSENHEIM Gefunden (Mittel)
$\text{Li}_2\text{O}$	6.85	6.62
$\text{MoO}_3$	76.71	77.21

b) *Normal*.  $\alpha5\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man erhitzt Molybdänsäure mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und W. und läßt das Filtrat verdunsten. RAMMELSBERG (*Pogg.* **128**, 311; *J. B.* **1866**, 160). Vgl. a). — 2. Man schmilzt  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu gleichen Mol. zusammen. Die sirupdicke wss. Lsg. gibt erst nach einigen Tagen Kristalle. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, (1867) 235). — Luftbeständige, ziemlich ll. Kristallwarzen, RAMMELSBERG, die aus dünnen kurzen Prismen bestehen. DELAFONTAINE.

	RAMMELSBERG		DELAFONTAINE
$5\text{Li}_2\text{O}$	150	16.56	
$5\text{MoO}_3$	720	79.47	79.52
$2\text{H}_2\text{O}$	36	3.97	4.18
$5\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	906		4.05

$\beta$ )  $3\text{Li}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Einmal erhalten durch Kochen eines sauren fast unl. Lithiummolybdats mit wss.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . — Klare tetraederähnliche, aber monokline oder trikline Kristalle. Zersetzt schmelzendes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht. — Gef. 21.48%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 21.62). DELAFONTAINE.

B. *Lithiumsulfomolybdate*. a)  $\text{Li}_2\text{MoS}_4$  (?). — Die wss. Lsg. der Komponenten hinterläßt beim Abdampfen einen braunen Sirup, der langsam zu einer amorphen dunkelroten M. austrocknet. Diese wird beim Erhitzen vollständig in  $\text{MoS}_2$  und in durch W. ausziehbares LiS zersetzt. Sie wird an der Luft nicht feucht. Sll. in W. — Es gibt auch eine Verb. mit überschüssigem  $\text{MoS}_2$ . BERZELIUS.

b)  $\text{Li}_2\text{MoS}_5$  (?). — Hellgelbes, etwas kristallinisches Pulver, wl. in k., ll. mit roter Farbe in sd. W. Letztere Lsg. hinterläßt beim Abdampfen einen roten extraktartigen Rückstand. BERZELIUS.

C. *Lithium, Molybdän und Halogene.* a) *Lithiummolybdänoxybromid.*  $\text{LiBr}, \text{MoOBr}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. Monolithiumtetrabrommolybdänit.*  $\text{MoBr}_4(\text{OLi}), 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus bromwasserstoffsäuren Lsgg. von 4 oder 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  und 1 Mol. LiBr. S. bei Tetrabrommolybdäniger Säure (S. 948). — Dunkelrote, im auffallenden Licht schwarze sehr hygroskopische Nadeln. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

	Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden		
Li	1.38	1.7	1.3	1.4
Mo	18.80	19.2	19.2	19.1
Br	62.60	62.5	62.3	

b) *Lithiumjodmolybdät.*  $\text{Li}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Einer fast sd. Lsg. von 1 Mol. Lithiumjodat [ $\text{Li}_2\text{J}_2\text{O}_6$ ? KIESER] werden 2 Mol. fein gepulvertes  $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  zugefügt. Nach Filtrieren langsames Abdampfen auf dem Sandbad zu einem sehr kleinen Volumen. — Sehr kleine Kristalle, anscheinend Anhäufungen kleiner Lamellen; wirken stark auf das polarisierte Licht ein. Viel löslicher in W. als das Natrium- oder Ammoniumsalz. Wl. in  $\text{HNO}_3$ , die es aus seiner wss. Lsg. ausfällt. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

	CHRÉTIEN		
$\text{Li}_2\text{O}$	4.3		3.95
$\text{MoO}_3$	41.32		41.33
J	47.92	36.78	48.35
O		11.57	
$\text{H}_2\text{O}$	6.46		6.42

$\text{Li}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.05
---	--------	--------

c) *Lithiumperjodmolybdät.*  $5\text{Li}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alphaMit 18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . (*Prismatisches Salz.*) — Aus freier Perjodsäure (1 Mol.),  $\text{MoO}_3$  (6 Mol.) und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) erhält man zuerst  $\alpha$ ) in warzenförmig gruppierten sehr kleinen prismatischen Kristallen (kristallographisch unbestimmbar), die am Glase Krusten bilden. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).$

	BLOMSTRAND		
$5\text{Li}_2\text{O}$	150.2	5.85	5.35
$12\text{MoO}_3$	1728.0	67.29	67.49
$\text{J}_2$	253.7	9.88	10.05
$\text{O}_7$	112.0	4.36	4.43
$18\text{H}_2\text{O}$	324.0	12.62	13.01

$5\text{Li}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 18\text{H}_2\text{O}$	2567.9	100.00	100.33
--	--------	--------	--------

$\beta$ ) *Mit 30 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* (*Rhomboedrisches Salz.*) — Aus der Lsg. bei  $\alpha$ ) bei weiterer freiwilliger Verdunstung. — Durchsichtige Kristalle. Verwittert weniger leicht als das Natriumsalz. Nach WEIBULL Romboeder mit einem Polantenwinkel von  $76^\circ 11'$ . BLOMSTRAND.

	BLOMSTRAND		
$5\text{Li}_2\text{O}$	150.2	5.40	5.83
$12\text{MoO}_3$	1728.0	62.07	
$\text{J}_2$	253.7	9.11	32.70
$\text{O}_7$	112.0	4.02	
$30\text{H}_2\text{O}$	540.0	19.40	
$5\text{Li}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 30\text{H}_2\text{O}$	2783.9	100.00	100.00

D. *Lithiummolybdäntartrat.*  $\text{Li}_2\text{MoO}_3, \text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. analog dem Kaliumsalz (S. 993). — Amorph, weiß. Über Messung der Drehung s. das Original. ROSENHEIM u. ITZIG (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802). Vgl. a. GERNEZ (*Compt. rend.* **108**, (1889) 942).

Lufttrocken	Berechnet	ROSENHEIM u. ITZIG	
		Gefunden	
Li <sub>2</sub> O	7.58	7.74	7.62
MoO <sub>3</sub>	36.37	36.56	36.80

## Molybdän und Natrium.

Übersicht: I. Natrium, Molybdän und Sauerstoff. A. Natriummolybdate, S. 1006. — B. Natriumpermolybdate. a) NaMoO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, S. 1012. — b) Natriumperoxydpermolybdat, S. 1012. — C. Natriummolybdänbronze, S. 1012. — II. Ammoniumnatriummolybdate, S. 1012. — III. Natrium, Molybdän und Schwefel bzw. Selen. A. Natriumsulfomolybdate, S. 1013. — B. Natriummolybdänsulfite, S. 1014. — C. Natriummolybdänselenit, S. 1014. — IV. Natrium, Molybdän und Halogene. A. Natriummolybdänfluoride, S. 1015. — B. Natriumjodmolybdate, S. 1015. — V. Natriumphosphormolybdate, S. 1016. — VI. Natrium, Molybdän und Kohlenstoff. A. Natriummolybdänoxalate, S. 1017. — B. Natriummolybdäntartrate, S. 1018. — C. Ammoniumnatriummolybdänoxalat, S. 1018. — VII. Kaliumnatriummolybdat, S. 1019.

**I. Natrium, Molybdän und Sauerstoff. A. Natriummolybdate.** a) Na<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O.  $\alpha$ ) Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O. Oder Na<sub>2</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>37</sub>·8H<sub>2</sub>O. — Eine Lsg. von 103 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> in 1 l wird mit HCl oder HNO<sub>3</sub> (2 Mol. auf 1 Mol. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) versetzt und in verschlossener Flasche im Thermostaten zwischen 40° und 45° vier Tage lang stehen gelassen. Eindampfen der Mutterlauge bei 50° liefert dieselbe Verb. — Kurze sechsseitige weiße Säulen; fast unl. in h. und k. Wasser. ROSENHEIM u. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 322).

		Berechnet für		ROSENHEIM u. DAVIDSOHN		
		Na <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>31</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>37</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.99	3.93	3.36
Na <sub>2</sub> O	3.80	3.21	3.21	3.99	3.93	3.36
MoO <sub>3</sub>	88.46	89.35	89.35	88.79	88.85	90.39
H <sub>2</sub> O	7.74	7.44	7.44	7.17	6.99	
Na <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>31</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100.00	100.00				
oder Na <sub>2</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>37</sub> ·8H <sub>2</sub> O						

$\beta$ ) Mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man versetzt Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit der zur Sättigung des Na<sub>2</sub>O hinreichenden Menge HCl und erwärmt die klare Fl. auf dem Wasserbade. — Weißes Kristallpulver, mit k. W. zu waschen und zwischen Papier zu trocknen. Wl. in Wasser. ULLIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 310).

		ULLIK		
		62	3.61	3.71
Na <sub>2</sub> O		62	3.61	3.71
10MoO <sub>3</sub>	1440	1440	83.82	
12H <sub>2</sub> O	226	226	12.57	13.19
Na <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>3</sub> , 12H <sub>2</sub> O	1718	1718	100.00	

$\gamma$ ) Mit 21 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man löst 1. Natriumtrimolybdat oder 2. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in der berechneten Menge l. Molybdänsäure. — Schiefe glasglänzende mitunter ziemlich große Prismen, von  $c, \alpha$ ) durch das äußere Ansehen nicht zu unterscheiden. ULLIK. Monoklin. Unvollständige Messung an Kristallen der Kombination des Prismas {110} mit der Basis {001}. (110):(110) = 57°28'; (110):(001) = 86°23'; daraus a:b = 1.840:1;  $\beta$  = 93°32'1/2'. ZEPHAROWICH (*Ber. Wien. Akad.* [II], **58**, (1868) 112). Wird beim Aufbewahren unter Wasserverlust trübe, rissig, wachsglänzend und stearinsäureähnlich. Reichlich l., aber langsam in k. W.; läßt sich leicht umkristallisieren. ULLIK.

		ULLIK (Mittel)			
				(1)	(2)
Na <sub>2</sub> O	62	3.3		3.30	3.38
10MoO <sub>3</sub>	1440	76.6			
21H <sub>2</sub> O	478	20.1		20.81	20.64
Na <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>3</sub> , 21H <sub>2</sub> O	1880	100.0			

ULLIK betrachtet  $\gamma$ ) als saures H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>, 20H<sub>2</sub>O.

b) *Natriumoktomolybdate*.  $\alpha$ ) *Normales*.  $\text{Na}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 4 Mol. H}\_2\text{O}*. — Versetzt man 1 Mol. von  $\beta$ ) mit 1 Mol. wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so wird letzteres beim Umrühren zers.;  $\alpha^1$ ) bleibt als weißes Pulver ungelöst. (Analyse 1.) Wendet man 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  an, so geht ein Teil in Lsg., ein Teil scheidet sich als  $\alpha^1$ ) ab. (Analyse 2.) Das Filtrat scheidet bei freiwilligem Verdunsten Natriumtrimolybdat ab. ULLIK.

$\alpha^2$ ) *Mit 15 Mol. H}\_2\text{O}*. — Darst., Aussehen und Form wie bei  $\text{K}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 974). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

$\alpha^1$ )		ULLIK				ROSENHEIM	
Lufttrocken	Berechnet	Gefunden		$\alpha^2$ )	Berechnet	Gefunden (Mittel)	
		(1)	(2)				
$\text{Na}_2\text{O}$	68	4.82	4.05	4.37	$\text{Na}_2\text{O}$	4.32	4.46
$4\text{H}_2\text{O}$	72	5.60	6.15	6.13	$\text{MoO}_3$	77.63	77.52

$\alpha^1$ ) enthielt wahrscheinlich noch wenig von  $\beta$ ), daher der zu niedrige  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt. ULLIK.

$\beta$ ) *Saures*.  $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 16\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Versetzt man  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit überschüssiger konz.  $\text{HNO}_3$  und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich ein unl. Pulver ab, das beim Waschen mit reinem W. durchs Filter läuft. Nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem W. enthält es nur wenig Natrium. BUCHOLZ. SVANBERG u. STRUVE. Bei Anwendung von ganz reinem  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ist der Nd. rein weiß. ULLIK. Über sein Verhalten gegen Natriumkarbonat s. a).

Lufttrocken	$\beta$ )		ULLIK (Mittel)
	Berechnet	Gefunden	Gefunden
$\text{Na}_2\text{O}$	62	2.45	2.51
$9\text{H}_2\text{O}$	162	6.41	6.96

c) *Natriumtetramolybdate*.  $\alpha$ ) *Normales*.  $2\text{Na}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 11 Mol. H}\_2\text{O}*. — Man läßt die h. konz., nach Darst. (3) von d,  $\beta$ ) erhaltene Lsg. tropfenweise auf einer Glasplatte freiwillig verdunsten. — Durchsichtiges amorphes Gummi, gewöhnlich etwas grünlich oder bläulich. Ll. in k. W. In verschlossenen Gefäßen unzersetzt haltbar; trübt sich an der Luft nach längerer Zeit und wird schließlich weiß und undurchsichtig durch B. von d). Verliert beim Erhitzen W., (jedoch hält es, bei  $100^\circ$  getrocknet, noch  $5.43\%$   $\text{H}_2\text{O}$  [für 4 Mol. ber.  $5.34$ ] zurück), wird weiß und schmilzt noch vor Rotglut zur gelben Fl., die beim Erkalten strahlig-kristallinisch erstarrt. Bei stärkerer Hitze fängt  $\text{MoO}_3$  an sich zu verflüchtigen. Die wss. Lsg. scheidet bei freiwilligem Verdunsten d) ab. ULLIK. Läßt man zur Trockne verdunsten, so erhält man anscheinend nur d), ohne erkennbare Molybdänsäure; jedoch zeigt das abgeschiedene Salz d) nur dann die richtige Zus., wenn die Lsg. von c,  $\alpha^1$ ) nicht ganz bis zur Trockne verdunstet und das Salz mit etwas k. W. gewaschen wurde. Einmal entstand bei Zers. einer größeren Menge von wss. Salz c,  $\alpha^1$ ), nachdem viel d) abgeschieden und die Fl. abgossen war, bei weiterem Verdunsten eine durchsichtige amorphe, in k. W. ll. M., die noch unter Rotglut schmolz und beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Die wasserfreie Substanz enthielt  $8.11\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  (ber. für  $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3$  7.94). ULLIK.

$\alpha^2$ ) *Mit 12 Mol. H}\_2\text{O}*. — 1. Man versetzt die ziemlich konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit der berechneten Menge  $\text{HCl}$ , wäscht die sich bald abscheidenden Kristalle mit k. W. und preßt zwischen Papier. ULLIK (*Ann.* **144**, (1867) 325). — 2. Man versetzt  $\beta$ ) mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gibt, um die Abscheidung von Natriumtrimolybdat zu verhindern,  $\text{NaCl}$ -Lsg. hinzu und läßt freiwillig verdunsten. Auch bei Anwendung von 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bildet sich nur  $\alpha^2$ ). — Glänzende Krusten von kleinen Kristallen; vollständig homogen. Hält, bei  $100^\circ$  getrocknet, noch  $2.56\%$   $\text{H}_2\text{O}$  (für 2 Mol. ber. 2.78) zurück. Wl. in k. W., ll. in heißem. ULLIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 314).

Lufttrocken $\alpha^1)$			ULLIK (Mittel)	Lufttrocken $\alpha^2)$			ULLIK			
							1	2	3	
2Na <sub>2</sub> O	124	8.42	8.88	2Na <sub>2</sub> O	124	8.31	8.42	8.23	8.64	
8MoO <sub>3</sub>	1152	78.15		8MoO <sub>3</sub>	1152	77.21				
11H <sub>2</sub> O	198	13.43	14.08	12H <sub>2</sub> O	216	14.18	14.97	16.03	15.66	
2Na <sub>2</sub> O,8MoO <sub>3</sub> ,11H <sub>2</sub> O			1474	100.00	2Na <sub>2</sub> O,8MoO <sub>3</sub> ,12H <sub>2</sub> O			1492	100.00	

Salz 3 war aus  $\beta$ ) und 2 Mol. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dargestellt. Die letzten beiden Analysen von  $\alpha^2$ ) beziehen sich auf nicht völlig lufttrockne Substanz. ULLIK.

$\beta$ ) *Saures*. H<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>O,8MoO<sub>3</sub>,16H<sub>2</sub>O. — Man versetzt wss. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit der berechneten Menge HCl und läßt freiwillig verdunsten. Sogleich scheidet sich ein Nd. ab, der durch Umrühren wieder verschwindet. — Monokline, besonders unter der Mutterlauge fett- bis glasglänzende Kristalle., ULLIK. Unvollständige Messung einer Kombination des Prismas {110} mit der Basis {001}. (110):(110) = 53° 57' 1/2'; (110):(001) = 87° 16' 1/2'; daraus a : b = 1.975 : 1;  $\beta$  = 96° 1'. ZEPHAROWICH (*Ber. Wien. Akad.* [II] 58, (1868) 112). GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 598). Verliert an trockner Luft W., wird undurchsichtig und rissig, fettglänzend, brüchig und erhält das Ansehen geschmolzener Stearinsäure. Hält, bei 100° getrocknet, 4.32, bei 120° noch 1.74% H<sub>2</sub>O zurück (für 3 Mol. ber. 4.26; für 1 Mol. 1.46). Zwischen 160° und 180° entweicht H<sub>2</sub>O völlig. Schmilzt noch unter Rotglut zur dunkelgelben Fl., die beim Erkalten blättrig kristallinisch erstarrt, fängt aber wenig über dem Schmp. an, MoO<sub>3</sub> abzugeben. Sll. in k. und h. W. Kristallisiert unverändert bei freiwilligem Verdunsten. ULLIK (*Ann.* 144, (1867) 333; *Ber. Wien. Akad.* [II] 60, (1869) 314). Vgl. auch Darst. (2) von  $\alpha^2$ ).

			ULLIK (Mittel)
Na <sub>2</sub> O	62	4.08	4.21
8MoO <sub>3</sub>	1152	75.79	
17H <sub>2</sub> O	306	20.13	20.14
Na <sub>2</sub> O,8MoO <sub>3</sub> ,17H <sub>2</sub> O			1520
			100.00

d) Na<sub>2</sub>O,3MoO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O.  $\alpha$ ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man läßt die h. konz. Lsg. von  $\beta$ ) tropfenweise auf eine Glasplatte in trockner und zirkulierender Zimmerluft fallen. — Durchsichtiges sprödes amorphes Gummi. In k. W. leicht und vollständig löslich. — Enthält auf 1 Mol. Na<sub>2</sub>O 3 Mol. MoO<sub>3</sub> und 13.56% H<sub>2</sub>O (ber. 12.72). Bei 100° enthält es noch 4.13% H<sub>2</sub>O (für 1 Mol. ber. 3.52). ULLIK.

$\beta$ ) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Man versetzt eine konz. Lsg. der Molybdänsäure in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tropfenweise mit konz. HNO<sub>3</sub> bis zur stark sauren Rk., wobei sich  $\beta$ ) allmählich als voluminöser, aus feinen Nadeln bestehender Nd. abscheidet. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848I, 26). — 2. Man behandelt 1 Mol. k. wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit etwas mehr als 3 Mol. sehr reiner und nicht stark erhitzt gewesener Molybdänsäure, filtriert und läßt freiwillig verdunsten. — 3. Man trägt Molybdänsäure in sd. Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder in die der Salze f) oder h), solange sie sich löst, ein, filtriert und läßt freiwillig verdunsten, wodurch das in der Lsg. vorhandene Tetramolybdat sich unter Abscheidung von d) zersetzt. ULLIK. Darst. (3) wird, nur mit Anwendung von NaOH statt Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, schon von STRUVE (*Bull. Acad. Pétersb.* 12, (1854) 145) erwähnt. — 4. Man versetzt die Lsg. von f) mit ziemlich überschüssiger Essigsäure und läßt stehen. — 5. Man läßt eine Lsg. von c, $\beta$ ) unter Zusatz 1 oder 2 Mol. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> freiwillig verdunsten. ULLIK.

Bildet immer äußerst feine Nadeln. Gibt bei 100° 17.43% H<sub>2</sub>O (für 6 Mol. ber. 17.43) ab, bei 120° fast eben so viel (gef. 17.06). ULLIK. Schmilzt beim Glühen und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Das geschmolzene Salz wird durch Wasserstoff, SVANBERG u. STRUVE, oder Zn zu MoO<sub>2</sub> reduziert. Vgl. bei Molybdändioxyd. In k. W. wl., jedoch weit löslicher als das entsprechende Kaliumsalz.

SVANBERG u. STRUVE. 100 T. W. lösen bei 20° 3.878, bei 100° 137 T. von d, β). Über das Verhalten der Lsg. bei schnellem Verdunsten s. α) u. c, α²).

	SVANBERG u.		ULLIK			
	STRUVE	(2)	(3)	(4)		
Na <sub>2</sub> O	62	10.00	10.55	10.11	9.80	10.30
3MoO <sub>3</sub>	432	69.67				
7H <sub>2</sub> O	126	20.33	20.31	20.39	20.35	20.63

Na<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>, 7H<sub>2</sub>O 620 100.00

γ) Mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O. — S. unter δ).

δ) Mit 11 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man elektrolysiert bei der Darst. von e) länger, bis die Anodenflüssigkeit sauer auf Lackmus reagiert, engt ein und versetzt mit A. bis zur dauernden Trübung. — Glänzende Blättchen. Verliert an der Luft Wasser. JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

JUNIUS					
Na <sub>2</sub> O	8.96				
MoO <sub>3</sub>	62.42	62.17	62.46		
H <sub>2</sub> O	28.62	28.39	28.56	28.53	

Na<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>, 11H<sub>2</sub>O 100.00

Nach einer etwas abgeänderten Darst. wurde γ) in langen glänzenden Nadeln erhalten; doch lag das Salz vor der Analyse einen Tag an der Luft. JUNIUS.

e) 5Na<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>, 36H<sub>2</sub>O. — Durch Elektrolyse von wss. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (Einzelheiten s. Original) und starkes Einengen der nur noch schwach alkal. auf Lackmus reagierenden Anodenflüssigkeit. — Glasklare Kristalle. JUNIUS.

JUNIUS					
Na <sub>2</sub> O	11.54				
MoO <sub>3</sub>	64.33	64.25	64.35		
H <sub>2</sub> O	24.13	24.85	24.63	24.19	23.91

5Na<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>, 36H<sub>2</sub>O 100.00

f) 3Na<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 22H<sub>2</sub>O. — 1. Versetzt man eine Lsg. der Molybdänsäure in NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nur so lange mit HNO<sub>3</sub>, wie der Nd. von d) sich wieder löst und bis die Fl. sauer reagiert, so bilden sich (beim Erkalten, DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 14)) allmählich große Kristalle. ZENKER (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 490); GENTELE (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 413) fällte eine Alaunlösung mit Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, löste den Nd. in der eben hinreichenden Menge HNO<sub>3</sub> und ließ freiwillig verdunsten. — 2. Man löst Molybdänsäure in der berechneten Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ein kleiner Überschuss schadet nicht) oder man löst d) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu gleichen Mol. und läßt freiwillig verdunsten. ULLIK. — 3. Durch Auflösen von Molybdänsäure in wss. Borax neben Polyboraten und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O (S. 1012). MAURO (*Ber.* **14**, (1881) 1379; *Gazz. chim. ital.* **11**, 214; *J. B.* **1881**, 281).

Große farblose glasglänzende monokline prismatische Kristalle. a : b : c = 2.0923 : 1 : 2.0237; β = 103° 25'. Kurze rechtwinklige Prismen von a{100} und b{010} mit c{001}, o{111}, ω{111}, r{101}, ρ{101}. Oft Zwillinge nach a. (100) : (001) = \*76° 35'; (111) : (111) = 103° 48'; (111) : (111) = \*116° 28'; (111) : (111) = 47° 8'; (111) : (100) = \*71° 30'; (111) : (001) = 60° 42'; (111) : (111) = 48° 52'; (101) : (100) = 52° 55'; (101) : (100) = 39° 3'. Unvollkommen spaltbar nach a. ZENKER. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 604). — Nach DELAFONTAINE sind die bei freiwilligem Verdunsten gebildeten Kristalle fast opak, nach ULLIK, wenigstens nach (2), vollständig durchsichtig. Nach dem Trocknen zwischen Papier bei niedriger Zimmertemp. haltbar; verwittert schon bei mäßig erhöhter Temp., besonders leicht nach Berührung mit der Hand. ZENKER. Verwittert an der Luft, GENTELE, unter Verlust von 8.96% H<sub>2</sub>O (für 8 Mol. ber. 9.06), ULLIK, schnell an trockner Luft, DELAFONTAINE, an der es (neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 12.75% H<sub>2</sub>O (ber. für 11 Mol. 12.45) verliert. GENTELE. Verliert bei 100° 23.33% H<sub>2</sub>O,

ZENKER, 24.06 ULLIK (für 21 Mol. ber. 23.84); das letzte Mol.  $H_2O$  entweicht erst bei viel höherer Temp., ZENKER, gegen  $200^\circ$ , DELAFONTAINE, bei  $120^\circ$  bis  $130^\circ$ . ULLIK. — Schmilzt beim Erwärmen leicht im Kristallwasser, wird dann trübe und backt zu einer stellenweise sich bläuenden Masse zusammen, schmilzt hierauf leicht wieder zur klaren gelben Fl., die beim Erkalten ausgezeichnet kristallinisch, oft in großen Nadeln, erstarrt. Die Schmelze zergeht in W. zu lauter einzelnen Nadeln; fast unl. in k. W., leichter l. in h. W. Diese Lsg. liefert beim Verdunsten wieder große Kristalle. — Weniger ll. in k., außerordentlich ll. in h. W., daraus unverändert kristallisierbar. — Die Lsg. reagiert sauer. Säuren fällen daraus weißen voluminösen Nd. ZENKER. Vgl. d). Enthält kein durch Basen vertretbares Wasser. Behandelt man 1 Mol. des Salzes mit 1, 2, 3 Mol.  $Na_2CO_3$ , so wird eine entsprechende Menge in normales Salz verwandelt, das Übrige kristallisiert unverändert. ULLIK.

	ZENKER (Mittel)	DELAFONTAINE	GENTELE	ULLIK (Mittel)
$3Na_2O$	186	11.7	11.87	11.67
$7MoO_3$	1008	63.4		61.37
$22H_2O$	396	24.9	24.97	25.10
$3Na_2O, 7MoO_3, 22H_2O$	1590	100.0		100.06

ZENKER gab die Formel  $4Na_2O, 9MoO_3, 28H_2O$ , DELAFONTAINE machte obige Formel wahrscheinlich. GENTELE gibt die Formel  $Na_2O, 2MoO_3, 7H_2O$ ; es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, daß sein Salz mit f) identisch ist.

g)  $Na_2O, 2MoO_3$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — 1. Die Schmelze von 1 Mol.  $Na_2CO_3$  mit 2  $MoO_3$  erstarrt beim Erkalten weiß und kristallinisch und zergeht beim Zerdrücken unter W. zu kleinen Nadeln, SVANBERG u. STRUVE, von wasserfreiem Salz. ULLIK. — 2. Trägt man in eben schmelzendes  $NaNO_3$  1 Mol.  $MoO_3$  ein, so wird nur die Hälfte des  $NaNO_3$  zersetzt; beim Erkalten bilden sich kleine Nadeln, die beim Behandeln mit W. seidenglänzend zurückbleiben. ULLIK. — 3. Entsteht beim Kristallisieren aus der schm. Mischung von  $MoO_3$  und  $Na_2MoO_4$  als einzige Verb. GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 113). Schm. bei schwacher Rotglut zum gelblichen Öl, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt. SVANBERG u. STRUVE. ULLIK. Ist im Schmelzfluß gegen geschm.  $NaNO_3$  beständig und nicht in seine Komponenten dissoziiert. GROSCHUFF. Wl. in k. W., erst nach längerer Digestion in h. Wasser. SVANBERG u. STRUVE. ULLIK.

		ULLIK (Mittel)	
		(1)	(2)
$Na_2O$	62	17.71	18.24
$2MoO_3$	288	82.29	82.29
$Na_2O, 2MoO_3$	350	100.00	100.00

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $H_2O$* . — Die Lsg. von  $\alpha$ ) in h. W. setzt, auch stark eingedampft, weder in der Hitze noch nach dreitägigem Stehen Kristalle ab; bei weiterem Eindampfen auf dem Wasserbade scheidet sich aus der sirupdicken Fl. eine weiße Kristallmasse ab. Sie ist mit wenig W. zu waschen, wobei jedoch viel Salz gelöst wird, zwischen Papier zu pressen und bei  $80^\circ$  zu trocknen. — Vierseitige Prismen, ll. in W.; wl. in W. nach dem Glühen, wobei das Salz schmilzt und gelblich weiß erstarrt. SVANBERG u. STRUVE.

	Bei $80^\circ$	SVANBERG u. STRUVE	
$Na_2O$	62	16.85	17.80
$2MoO_3$	288	78.26	
$H_2O$	18	4.89	4.65
$Na_2O, 2MoO_3, H_2O$	368	100.00	

h)  $Na_2MoO_4$ . *Normales Natriummolybdat*.  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — 1. Durch Zusammenschmelzen von  $MoO_3$  mit  $Na_2CO_3$  zu gleichen Mol. Die Schmelze

erstarrt neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kristallinisch. SVANBERG u. STRUVE. — 2. Das durch Glühen von  $\beta$ ) erhaltene Salz schmilzt ziemlich schwer und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen trüben nicht kristallinen Masse. ZENKER. GENTELE. — Ll. in Wasser. SVANBERG u. STRUVE. ZENKER. Kapillaritätskonstante = 232. TRAUBE (*Ber.* 1891, 3074; *J. B.* 1891, 178). Kommt in vier Modifikationen vor, BOEKE (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 359) und zeigt drei thermisch wahrnehmbare Umwandlungspunkte. GROSCHEFF. Eine sehr geringe Menge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erniedrigt die Umwandlungstemperatur der  $\gamma$ - in die  $\delta$ -Modifikation ( $431^\circ$ ) erheblich. Die mol. Umwandlungswärme des  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ist (auf etwa  $20^\circ$  genau) 3330 Kal. Das würde eine mol. Depression der Umwandlungstemperatur von  $2.98^\circ$  ergeben, während etwa  $600^\circ$  gefunden wird (aus den geringsten Zusätzen). Auch  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  erniedrigt die Umwandlungstemperatur anormal. BOEKE (*Z. physik. Chem.* 56, 686; *C.-B.* 1906 II, 1598). Unterss. über die Systeme  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  bei BOEKE (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 355).

		ZENKER (2)	GENTELE (2)
$\text{Na}_2\text{O}$	62	30.1	
$\text{MoO}_3$	144	69.9	
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	206	100.0	68.09

$\beta$ ) *Wasserhaltig.* —  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  bildet ein bis  $+10^\circ$  stabiles Dekahydrat von dem Aussehen des Glaubersalzes. Zwischen  $10^\circ$  und  $11^\circ$  geht es in das Dihydrat über, das auch bei  $100^\circ$  noch neben seiner Lsg. beständig ist, im Trockenschrank aber bei derselben Temp.  $\text{H}_2\text{O}$  leicht vollständig abgibt. FUNK (*Ber.* 33, (1900) 3698; *C.-B.* 1901 I, 294).

$\beta^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Man löst  $\alpha$ ) (Darst. (1)) in W., dampft zur Kristallisation ein, wäscht mit wenig W., trocknet zwischen Papier, dann 24 Stunden neben  $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . SVANBERG u. STRUVE. — 2. Man setzt zu einer Lsg. von f) überschüssiges  $\text{NaOH}$  und dampft zum Sirup ein; allmählich gesteht das Ganze zum Magma perlglänzender Schüppchen. ZENKER. — 3. Man läßt  $\beta^2$ ) in der Kälte verwittern. GENTELE (*J. prakt. Chem.* 81, (1860) 413). — 4. Man neutralisiert  $\text{NaOH}$  mit Molybdänsäure (nach BRANDES erfordern 70.37 T. Molybdänsäure 29.63  $\text{NaOH}$ ) und läßt freiwillig verdunsten. Dabei kriechen Krusten an den Gefäßwänden hinauf, während Schuppen von  $\beta^1$ ) sich zu Boden setzen. DELAFONTAINE. — 5. Man sättigt die Säure oder ein säurereicheres Salz mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . — 6. Schießt bei B. von f) aus säurereichen Salzen aus der Mutterlauge an. ULLIK (*Ann.* 144, (1867) 211). — Ziemlich spitze kleine Rhomboeder. SVANBERG u. STRUVE. Perlglänzende Schüppchen, ZENKER, GENTELE, DELAFONTAINE, ULLIK; nur ausnahmsweise mit bloßem Auge erkennbare rektanguläre oder rhombische Blättchen, DELAFONTAINE, oder bei freiwilligem Verdunsten größerer Mengen Lsg. deutliche schief rhombische Tafeln von ausgezeichnetem Perlglanz, dem entsprechenden Wolframsalz wahrscheinlich isomorph. ULLIK. — Schmilzt leicht und erstarrt kristallinisch, SVANBERG u. STRUVE; schmilzt schwer und erstarrt nicht kristallinisch. ZENKER. Verliert bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  völlig. Treibt beim Schmelzen aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kein  $\text{CO}_2$  aus. DELAFONTAINE. Die Lsg. reagiert alkalisch. ZENKER. Vgl. Darst. (4) u. (5). — S. a. bei  $\alpha$ ).

		SVANBERG u. STRUVE	DELAFONTAINE (Mittel)	ULLIK (Mittel)
$\text{Na}_2\text{O}$	62	25.62	25.79	25.81
$\text{MoO}_3$	144	59.50		
$2\text{H}_2\text{O}$	36	14.88	15.01	14.88
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	242	100.00		

$\beta^2$ ) Mit 10 Mol.  $H_2O$ . — Man versetzt Molybdänsäure unter Erwärmen mit  $Na_2CO_3$ , solange noch Aufbrausen stattfindet, und läßt das konz. Filtrat zwischen  $0^\circ$  und  $6^\circ$  kristallisieren. — Langgestreckte streifige Säulen, ganz von dem Ansehen des Glaubersalzes. Auch von der Fl. getrennt, bei  $0^\circ$  bis  $6^\circ$  haltbar; bei etwas höherer Temp. verwittern die Kristalle unter Verlust von  $40.24\%$   $H_2O$  (für 8 Mol. ber. 37.31), beim Glühen verlieren sie noch  $8.77\%$ . [GENTELE hat, wohl durch Druckfehler, 18.77 (ber. 9.33).] Im ganzen verlieren sie beim Glühen  $47.04\%$   $H_2O$  (ber. 46.63). In der Stubenwärme wird das Salz trübe und schmierig. In verschlossenem Gefäße zerfließt es allmählich und setzt dann rhombische perlgänzende Blättchen von  $\beta^1$ ) ab. GENTELE. — DELAFONTAINE konnte  $\beta^2$ ) nicht darstellen. — S. a. bei  $\alpha$ ).

B. *Natriumpermolybdate*. a)  $NaMoO_4 \cdot 3H_2O$ . — Eine Lsg. von Natriumdihydroxypermoxybdat in  $H_2O_2$  wird in trockner Luftleere verdampft. Kristalle bilden sich nur in einer sehr sirupösen Mutterlauge, die außer dem Permoxybdat etwas Natriummolybdat, von der Zers. herrührend, enthält. — Gelbe prismatische, leicht verwitternde Kristalle. Beginnt gegen  $80^\circ$  in seinem Kristallwasser zu einer gelben Fl. zu schmelzen; gegen  $200^\circ$  entwickelt die teigige M. unter Spratzen Blasen von  $O$ . Der Rückstand ist weißes  $Na_2O \cdot 2MoO_3$ . Sl. in W. Unl. in A., der es aus seiner wss. Lsg. fällt unter B. einer übersättigten alkoh. Lsg. (s. beim entsprechenden Ammoniumsalz, S. 919). PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, (1893) 537).

	PÉCHARD					
$Na_2O$	62	13.08	13.1	13		
$2MoO_3$	288	60.76	60.6	60.9		
$O$	16	3.37	3.5	3.1	3.4	
$6H_2O$	108	22.79	23	22.5		
$NaMoO_4 \cdot 3H_2O$	474	100.00	100.2	99.5		

b) *Natriumperoxydpermoxybdat*. — Setzt sich nach Zusatz von A. zu der Lsg. ab, die durch die Wrkg. von  $NaOH$  (3 Mol.) und  $H_2O_2$  auf  $NaMoO_4$  (1 Mol.) entsteht. S. bei  $K_2O_3 \cdot MoO_4 \cdot H_2O_2$  (S. 978). — Gelbes Öl, das sich schon bei  $-10^\circ$  zersetzt; konnte deshalb nicht analysiert werden. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* 31, (1898) 632).

C. *Natriummolybdänbronze*.  $Na_2Mo_5O_{15}$ . — Die durch Zusammenschmelzen von 10 g  $Na_2MoO_4$  und 3.2 g  $MoO_3$  erhaltene Verb.  $3Na_2O \cdot 7MoO_3$  wird mit dem Gebläse in einem Platintiegel geschmolzen und mit 8.5 Amp. bei 4.9 Volt elektrolysiert. Die an der Kathode schnell abgeschiedenen Kristalle werden mit sd. Wasser und verd.  $HCl$  gereinigt. — Quadratische Säulen. Unter W. indigoblaue metallglänzende Nadeln, die beim Trocknen etwas stumpfer und dunkelblau werden. L. in  $HNO_3$ , Königswasser, Alkalien; unl. in  $HCl$  und  $H_2SO_4$ . — Gef. 6.0% Na, 62.7 Mo. STAVENHAGEN u. ENGELS (*Ber.* 28, (1895) 2280).

II. *Ammoniumnatriummolybdate*. a)  $(NH_4, Na)O \cdot 3MoO_3 \cdot H_2O$ . — Entsteht beim Kochen einer Lsg. von Borax mit dem gleichen Gew.  $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$  reichlich. — Weißer voluminöser käsiger Nd. Wl. in k. W., mehr in h. W.; scheidet sich aus seiner Lsg. nach einigen Tagen wieder unverändert aus. U. Mk. zarte durchsichtige nadelförmige Kristalle, die bei  $110^\circ$  nichts verlieren. Nach dem Schmelzen erstarrt der Nd. faserig-kristallinisch oder er bildet kleine Nadeln, der Molybdänsäure an Glanz ähnlich. — Vgl. a.  $3Na_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 22H_2O$  (S. 1009). MAURO (*Ber.* 14, 1379; *Gazz. chim. ital.* 11, 214; *J. B.* 1881, 281).

	MAURO (Mittel)		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	5.13	5.06
Na <sub>2</sub> O	62	6.11	6.19
6MoO <sub>3</sub>	864	85.21	84.79
2H <sub>2</sub> O	36	3.55	3.87
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, 6MoO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O	1014	100.00	99.91

b) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Beim Behandeln einer ammoniakhaltigen Lsg. von MoO<sub>3</sub> in NaOH mit HNO<sub>3</sub> erhielt DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 21) bei verschiedenen Darstellungen zwei Salze, welche gleichzeitig Na<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O enthielten.

b<sup>1</sup>) 7(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 3Na<sub>2</sub>O, 25MoO<sub>3</sub>, 30H<sub>2</sub>O(?) — Kleine monokline Prismen. (110):(1 $\bar{1}$ 0) = 57°; (100):(001) = etwa 88°. Verliert bei 100° 11.35% H<sub>2</sub>O (für 30H<sub>2</sub>O ber. 11.27), beim Glühen 18.44% H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> (ber. 18.88). Treibt beim Schmelzen mit Natriumkarbonat 21.12% CO<sub>2</sub> aus (ber. 20.21). Enthält etwa 7.8% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O (ber. 7.60). DELAFONTAINE.

b<sup>2</sup>) 7(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2Na<sub>2</sub>O, 21MoO<sub>3</sub>, 15H<sub>2</sub>O(?) — Kleine stark gestreifte, vielleicht rhombische, vielleicht monokline Prismen von 53°, ll. in h. W., daraus anscheinend unverändert kristallisierend. Verliert beim Glühen 16.88% H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>; treibt beim Schmelzen mit Natriumkarbonat 22.65% CO<sub>2</sub> aus (ber. 16.76 u. 22.11). DELAFONTAINE.

### III. Natrium, Molybdän und Schwefel bzw. Selen. A. Natriumsulfomolybdate.

a) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>3</sub>(?) — Wie die Kaliumverbindung. Löst sich langsam in Wasser. BERZELIUS.

b) Na<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>. — Man sättigt wss. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>S und engt ein. — Die ganze M. verwandelt sich in kleine körnige dunkelrote Kristalle; bisweilen erhält man durch Abkühlung feine Nadeln, die nach dem Trocknen auf Papier bei auffallendem Lichte grün erscheinen. Wird durch Glühen zersetzt wie die Kaliumverbindung, jedoch fast völlig. Wird durch wiederholtes Auflösen in W. und Abdampfen durch erzeugtes Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> hellrot und strahlig. Wird aus der wss. Lsg. nicht oder sehr wenig durch A. gefällt. BERZELIUS.

c) Na<sub>2</sub>MoS<sub>5</sub>. — Wird wie die entsprechende Verb. des Kaliums dargestellt. — Rotgelbes Pulver, wl. in k., ll. in sd. Wasser. BERZELIUS.

d) NaHMo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. *Primäres Natriumpyrodisulfomolybdat.* — 1. Durch Einw. von NaSH auf eine warme konz. Lsg. von 3Na<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 22H<sub>2</sub>O. — 2. Durch Einw. von verd. NaOH auf das Ammoniumsalz (s. S. 926). — Im feuchten Zustand und nach (2) hellgelbes amorphes Pulver, trocken fast von derselben Farbe wie die Ammoniumverbindung, Verhalten ähnlich dieser, nur leichter l. in W. Aus der Lsg. scheidet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur einen Teil des Mo als MoS<sub>3</sub> ab. KRÜSS (*Ann.* **225**, (1884) 1).

e) Na<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>S. *Natriummonosulfomolybdat.* — 5 g MoO<sub>3</sub>, das durch mehrfache Sublimation gereinigt ist, werden mit 1.227 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen, bis CO<sub>2</sub> völlig entwichen und die Schmelze gleichmäßig gelb ist. Das so entstandene Na<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub> wird nach dem Erkalten fein gepulvert und unter Schütteln allmählich in frisch bereitetes NaSH von 20° bis 30° bis zur völligen Lsg. eingetragen. Die Fl. wird mit etwa 250 ccm absol. A. versetzt, die entstehende goldgelbe Lsg. von dem rotgelben Öl am Boden getrennt und auskristallisieren gelassen. Man wäscht mit A., Ae., CS<sub>2</sub>, Ae., A. und trocknet im Luftbad bei etwa 100°. — Bläßgelb, ziemlich hygroskopisch. Ll. in W. goldgelb. Gibt mit Essigsäure eine grüne Lsg., mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort eine tiefblaue, die sich, einige Zeit erwärmt, grün färbt. Wird durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S allmählich vollständig in Na<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> übergeführt. Die Lsg. gibt mit l. Baryumsalzen einen gelben körnigen Nd. (unl. in W., A., Ae.), mit Zinksalzen einen gelblichweißen, mit Cuprisalzen einen gelbgrünen. KRÜSS.

d)		Krüss	e)		Krüss
Bei 100° im N-Strom		(Mittel)			(Mittel)
Na	6.12	6.04	Na	20.72	20.93
Mo	51.07	51.02	Mo	43.24	43.16
O	14.89		O	21.62	
S	25.53	25.50	S	14.42	14.51
H <sub>2</sub> O	2.39	2.30	<hr/>		
NaHMo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>		100.00	Na <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> S		100.00

B. *Natriummolybdänsulfite*. a) 4Na<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>, 3SO<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man sättigt wss. 3Na<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 22H<sub>2</sub>O mit SO<sub>2</sub> und verdunstet die blau gewordene Fl. in der Luftleere. — Blättchen. PÉCHARD (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1441).

		PÉCHARD			
4Na <sub>2</sub> O	248	11.8	11.5		
10MoO <sub>3</sub>	1440	68.7	69	68.5	
3SO <sub>2</sub>	192	9.2	9.1	9.3	9
12H <sub>2</sub> O	216	10.3	10.4	10.2	10.2
<hr/>					
4Na <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>3</sub> , 3SO <sub>2</sub> , 12H <sub>2</sub> O	2096	100.0	100.0		

β) *Mit 16 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus der Mutterlauge von α). — Farblose oktaedrische Kristalle. Verwittert sehr leicht. PÉCHARD.

		PÉCHARD			
4Na <sub>2</sub> O	248	11.5	12		
10MoO <sub>3</sub>	1440	66.4	66.5		
3SO <sub>2</sub>	192	8.8	9	9.1	8.9
16H <sub>2</sub> O	288	13.3	12.5	13.1	13.8
<hr/>					
4Na <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>3</sub> , 3SO <sub>2</sub> , 16H <sub>2</sub> O	2168	100.0	100.0		

b) 2Na<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, 2SO<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O. — Man sättigt eine konz. Lsg. von 5Na<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>, 38H<sub>2</sub>O mit SO<sub>2</sub> und engt die durch teilweise Reduktion etwas blau gefärbte Lsg. zur Sirupdicke ein. Im letzten Anschluß geringe Beimischung von NaHSO<sub>3</sub>. Bei Zusatz von SO<sub>2</sub> unzersetzt umkristallisierbar. — Große farblose (öfter durch eingeschlossene Mutterlauge blau gefärbte) Kristalle. Verwittert bald beim trockenen Aufbewahren und gibt SO<sub>2</sub> ab. Zersetzt sich in der Mutterlauge nach einiger Zeit. Beim Auflösen entweicht SO<sub>2</sub>. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 176; **15**, (1897) 180). S. a. bei a, β).

	Berechnet	ROSENHEIM	
		Gefunden (Mittel)	
Na <sub>2</sub> O	11.11	10.96	
MoO <sub>3</sub>	64.52	64.28	
SO <sub>2</sub>	11.47	11.21	

Zuerst gab ROSENHEIM die Formel 9Na<sub>2</sub>O, 20MoO<sub>3</sub>, 8SO<sub>2</sub>, 37H<sub>2</sub>O an.

C. *Natriummolybdänselenit*. 4Na<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>, 3SeO<sub>2</sub>, 15H<sub>2</sub>O. — Ein Gemisch von saurem Natriummolybdat und SeO<sub>2</sub> gibt beim Verdampfen in trockner Luftleere eine sirupöse übersättigte Fl., die durch Reiben der Glaswand zu einer aus Nadeln gebildeten kristallinischen M. erstarrt, die von der Mutterlauge nicht zu trennen ist. Man löst die M. in W. und verdampft die klare Fl. von neuem. — Oktaedrische, sehr leicht verwitternde Kristalle. Beim Aufbewahren blau durch oberflächliche Reduktion. Verliert bei 110° sein Kristallwasser; die Schmelze entwickelt unter Rotglut SeO<sub>2</sub>. Ll. in W.; A. fällt die Verb. in kleinen farblosen Kristallen. PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

		PÉCHARD			
4Na <sub>2</sub> O	248	10.82	11	10.3	10.5
10MoO <sub>3</sub>	1440	62.86	63	62.9	63
3SeO <sub>2</sub>	333	14.54	14.3	15	
15H <sub>2</sub> O	270	11.78	11.6	11.6	
<hr/>					
4Na <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>3</sub> , 3SeO <sub>2</sub> , 15H <sub>2</sub> O	2291	100.00	99.9	99.8	

**IV. Natrium, Molybdän und Halogene.** A. *Natriummolybdänfluoride.* a) *NaFl* mit *MoFl<sub>3</sub>*. — Leichter l. als die Kaliumverb. Setzt sich beim Abdampfen als rosenrotes Kristallmehl ab. BERZELIUS.

b) *Natriummolybdänoxyfluorid.*  $2(2\text{NaFl}, \text{MoO}_2\text{Fl}_2), \text{H}_2\text{O}$ . — Verhält sich wie das Ammoniumsalz. BERZELIUS. — Behandelt man  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit wenig überschüssiger *HFl* und läßt kristallisieren, so bilden sich Krusten von durchsichtigen Körnern. — Verliert beim Erhitzen in verschlossenem Gefäß nur W.; an der Luft erhitzt wird es zuerst grau und opak, schmilzt dann bei Rotglut und gibt ein gelbes Glas, das nach mehreren Stunden zu  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (gef. 79.91%; ber. 79.54) wird, das beim Erkalten erstarrt, ohne, wie das Kaliumsalz, zu Pulver zu zerfallen. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, (1867) 246).

DELAFONTAINE			
$2\text{Na}_2\text{O}$	124	23.94	24.05
$2\text{Mo}$	192	37.07	37.24
$2\text{O}$	32	6.18	
$8\text{Fl}$	152	29.34	
$\text{H}_2\text{O}$	18	3.47	3.49
<hr/>			
$2(2\text{NaFl}, \text{MoO}_2\text{Fl}_2), \text{H}_2\text{O}$	518	100.00	

B. *Natriumjodmolybdate.* a)  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Der sehr verd. sd. Lsg. von 1 Mol. Natriumjodat [ $\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_6$ ? KIESER] werden 2 Mol. gewöhnlicher Molybdänsäure zugefügt; man kocht eine Stunde lang unter zeitweiligem Zusatz von W., filtriert und kühlt ab. Das auf dem Filter gebliebene kristallisierte Prod. löst man in viel W. und filtriert, um etwas unl. Molybdänsäure zu entfernen. — Lange sternförmig gruppierte Nadeln, die stark auf das polarisierte Licht einwirken. Wl. in W., löslicher in mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

CHRÉTIEN		
$\text{Na}_2\text{O}$	8.83	8.85
$\text{MoO}_3$	41.02	41.12
$\text{J}_2\text{O}_5$	47.58	47.45
$\text{H}_2\text{O}$	2.57	2.49
<hr/>		
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$	100.00	99.91

$\beta$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Darst. und Eigenschaften wie beim Ammoniumsalz (s. S. 952). Leitfähigkeit ( $1/2$  Mol.):

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$ (Mittel)	166.7	193.4	212.5	223.9	232.2	241.8

ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (*Ann.* **308**, (1899) 48).

ROSENHEIM u. LIEBKNECHT				
$\text{Na}_2\text{O}$	62.10	8.63	9.36	9.22
$2\text{MoO}_3$	288	40.01	39.55	
$\text{J}_2\text{O}_5$	333.70	46.36	46.24	46.21
$2\text{H}_2\text{O}$	36.04	5.01		
<hr/>				
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$	719.84	100.01		

b)  $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, x\text{H}_2\text{O}$ . *Natriumhexamolybdänperjodat.* — Gewöhnliches Natriumperjodat (10 T.) wird mit  $\text{MoO}_3$  (32 T.) und zuletzt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4 T.) unter W. (120 T.) erhitzt. Die gehörig verdampfte Lsg. gibt  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) nebeneinander,  $\alpha$ ) besonders nach abermaligem Lösen in w. W. Beide Formen können leicht voneinander abgedondert werden. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

$\alpha$ ) *Mit 26 Mol. H<sub>2</sub>O.* (*Asymmetrisches Salz.*) — Durchsichtige etwas gelbliche Tafeln. Triklin. BLOMSTRAND. Nach WEIBULL  $a:b:c = 1.0557:1:1.1072$ .  $\alpha = 127^\circ 57'$ ;  $\beta = 60^\circ 51'$ ;  $\gamma = 79^\circ 37'$ . Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{\bar{1}01\}$ ,  $o\{\bar{1}11\}$ .  $(100):(010) = *100^\circ 0'$ ;  $(100):(110) = *59^\circ 19'$ ;  $(\bar{1}01):(001) = 51^\circ 9'$ ;

( $\bar{1}01$ ) : ( $\bar{1}10$ ) =  $46^{\circ}56'$ ; ( $\bar{1}01$ ) : ( $011$ ) =  $80^{\circ}54'$ ; ( $\bar{1}00$ ) : ( $\bar{1}11$ ) =  $56^{\circ}45'$ ; ( $\bar{1}01$ ) : ( $\bar{1}11$ ) =  $61^{\circ}56'$ .  
Trotz gewisser Analogien ist dieses Salz mit dem Kaliumsalz nicht isomorph.

BLOMSTRAND					
5Na <sub>2</sub> O	310	10.80	10.99	10.90	
12MoO <sub>3</sub>	1728	60.17	59.08	59.17	
2J	253.7	8.83	8.62	9.07	
7O	112	3.90	3.82	3.97	
26H <sub>2</sub> O	468	16.30	16.57	16.89	
5Na <sub>2</sub> O, 12MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 26H <sub>2</sub> O	2871.7	100.00	99.08	100.00	

β) *Mit 34 Mol. H<sub>2</sub>O. (Rhomboedrisches Salz.)* — Nach WEIBULL Rhomboeder mit einem Polkantenwinkel von  $75^{\circ}11'$ . Bis zu 1 cm lang. Wird an der Luft bald unter Verwitterung rein weiß und undurchsichtig. Ll. in Wasser. BLOMSTRAND. Leitfähigkeitsbestimmung und Messung der Überführungszahlen s. bei ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (a. a. O., 64).

BLOMSTRAND					
5Na <sub>2</sub> O	310	10.28	10.32	} 67.89	
12MoO <sub>3</sub>	1728	57.30	57.53		
2J	253.7	8.41	8.39	8.45	
7O	112	3.72	3.70	3.73	
34H <sub>2</sub> O	612	20.29	20.06	20.02	
5Na <sub>2</sub> O, 12MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 34H <sub>2</sub> O	3015.7	100.00	100.00	100.09	

γ) *Wässrige Lösung.* — Baryumchlorid fällt sogleich mkr. Kristalle in dünnen Prismen; Strontiumchlorid gibt erst nach einiger Zeit kristallinischen Absatz, Calciumchlorid keinen schwerer löslichen. Bleizucker gibt eine starke, anscheinend amorphe, Silbersalz deutlich kristallinische Fällung. Manganochlorid und Zinkchlorid geben nach einiger Zeit eine kristallinische Salzkruste, besonders im letzteren Fall mit etwas flockigem Nd. gemischt. Ammoniak gibt bei vorsichtigem Zusatz kristallinische Fällung. HNO<sub>3</sub> und Chlorwasserstoffsäure bewirken keine sichtbare Veränderung. BLOMSTRAND.

c) *2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 10H<sub>2</sub>O. Ammoniumnatriummonomolybdänpentaperiodat.* — Man versetzt die konz. Lsg. des Natriumhexasalzes (s. S. 1015) mit (tropfenweise unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses) NH<sub>3</sub>. Durch Wiederauflösen in der Wärme sind die Kristalle zu vergrößern. — Triklin, öfters federförmig aggregierte Kristalle. Nach WEIBULL: a : b : c = 0.6953 : 1 : 0.8662; α =  $97^{\circ}7'$ ; β =  $75^{\circ}30'$ ; γ =  $80^{\circ}36'$ . Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, q{011}, o{ $\bar{1}11$ }. (100) : (110) =  $52^{\circ}35'$ ; (100) : (010) =  $101^{\circ}41'$ ; (010) : (011) =  $55^{\circ}33'$ ; (011) : (001) =  $44^{\circ}16'$ ; (010) : ( $\bar{1}11$ ) =  $52^{\circ}32'$ ; ( $\bar{1}00$ ) : ( $\bar{1}11$ ) =  $59^{\circ}34'$ ; ( $\bar{1}11$ ) : (011) =  $35^{\circ}39'$ ; (110) : (011) =  $58^{\circ}4'$ .  
Wl. in k. Wasser. BLOMSTRAND.

BLOMSTRAND					
Na <sub>2</sub> O	62	6.20	6.86		
2MoO <sub>3</sub>	282	28.81	28.20		
2J	253.7	25.38	25.53		
7O	112	11.20	11.27		
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	104	10.40	} 28.13	10.19	
10H <sub>2</sub> O	180	18.01			
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, 2MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 10H <sub>2</sub> O	999.7	100.00	99.99		

V. *Natriumphosphormolybdate.* A. *Allein.* a) *5Na<sub>2</sub>O, 48MoO<sub>3</sub>, 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 100 (oder 111)H<sub>2</sub>O.* — Aus einer über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stark eingeeengten Lsg. von 1 Mol. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und etwa 10 Mol. MoO<sub>3</sub> scheiden sich Gemische von teils luftbeständigen, teils verwitternden Kristallen (a) und b, α) aus; fraktioniert zu kristallisieren. (S. a. 3Na<sub>2</sub>O, 18MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 25H<sub>2</sub>O auf S. 1017.) — Rhomboedrisch. KNO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> färben gelb. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 275).

FRIEDHEIM					
5Na <sub>2</sub> O	310	3.33	3.44	} 3.18	3.16
48MoO <sub>3</sub>	6912	74.28	74.10		
2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284	3.05	3.09	3.18	3.16
100H <sub>2</sub> O	1800	19.34	19.37	19.29	19.31
5Na <sub>2</sub> O, 48MoO <sub>3</sub> , 2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 100H <sub>2</sub> O	9306	100.00	100.00		

			FRIEDHEIM	
5Na <sub>2</sub> O	310	3.26	3.27	
48MoO <sub>3</sub>	6912	72.72	72.50	
2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284	2.98	3.01	
111H <sub>2</sub> O	1998	21.02	21.22	20.94
5Na <sub>2</sub> O, 48MoO <sub>3</sub> , 2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 111H <sub>2</sub> O	9504	99.98	100.00	

b) 3Na<sub>2</sub>O, 18MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 25 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Darst. bei a). — Prismatisch ausgebildete Kristalle, in denen ein Teil des Alkalis durch W. ersetzt erscheint. Bleibt durch KNO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> klar. FRIEDHEIM.

			FRIEDHEIM	
3Na <sub>2</sub> O	186	5.52	5.00	5.03
18MoO <sub>3</sub>	2592	76.91	76.99	76.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	4.21	4.27	4.33
25H <sub>2</sub> O	450	13.35	14.74	13.74
3Na <sub>2</sub> O, 18MoO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 25H <sub>2</sub> O	3370	99.99	100.00	100.00

β) *Mit 26 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Die durch Absättigen von Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit MoO<sub>3</sub> erhaltene gelbe Lsg. wird konzentriert. — Gelbe Rhomboeder. FRIEDHEIM.

			FRIEDHEIM	
3Na <sub>2</sub> O	186	5.49	5.59	
18MoO <sub>3</sub>	2592	76.50	76.44	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	4.19	4.16	
26H <sub>2</sub> O	468	13.81	13.78	13.84
3Na <sub>2</sub> O, 18MoO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 26H <sub>2</sub> O	3388	99.99	99.97	

c) *Natriumphosphordekamolybdat.* — L. in W. und HNO<sub>3</sub>. Die Lsg., die durch Erwärmen des Ammoniumsalses mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur Lsg., Verdampfen zur Trockne, Glühen, Befeuchten mit HNO<sub>3</sub>, nochmaliges Glühen, Erwärmen mit W. unter Zusatz von HNO<sub>3</sub> bis zur stark sauren Rk. dargestellt ist, dient zur Auffindung des NH<sub>3</sub> und der Alkaloide. SONNENSCHN (Ann. 104, 45; J. B. 1857, 499).

d) 3Na<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 14H<sub>2</sub>O. — Wie das Kaliumsalz darstellbar. DEBRAY. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7966 : 1 : 1.0726. Beobachtete Formen: m{110}, n{120}, s{102}, q{011}, a{100}. (110) : (110) = \*77°5'; (120) : (120) = 64°14'; (102) : (102) = 67°54'; (102) : (110) = \*64°6'; (102) : (011) = 55°33'; (011) : (120) = 51°43'. Vollkommen spaltbar nach s. DUFET (Bull. soc. franç. minér. 24, 118; C.-B. 1901 II, 87). GROTH (Chem. Kryst. 2, (1908) 870).

B. *Ammoniumnatriumphosphormolybdat.* — Man behandelt Ammoniumphosphordekamolybdat mit verd. Lsg. von Natriumacetat, in der es sich völlig löst, und engt ein, wobei die Lsg. plötzlich zum Magma glänzender Kristalle gesteht. Mit A. zu waschen. — Feine asbestähnliche Nadeln. Schmilzt beim Glühen und erstarrt gelb und kristallinisch. Nicht in A., aber in viel sd. W. mit saurer Rk. löslich. Säuren scheiden, besonders beim Erwärmen, einen gelben Nd. ab. Enthält, bei 100° getrocknet, 3.23% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 9.35 Na<sub>2</sub>O, 82.69 MoO<sub>3</sub>, 2.73 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4.05 H<sub>2</sub>O, woraus SELIGSOHN (J. prakt. Chem. 67, (1856) 474) die Formel 6(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 15Na<sub>2</sub>O, 60MoO<sub>3</sub>, 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18H<sub>2</sub>O berechnet.

## VI. Natrium, Molybdän und Kohlenstoff. A. *Natriummolybdänoxalate.*

a) Na<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Eine sd. Lsg. von 25 g Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wird mit Molybdänsäure abgesättigt, vom Überschuss abfiltriert und auf dem Wasserbad eingengt. — Mikrokristallinisches weißes Salz. Konstitution: NaO.MoO<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>.MoO<sub>2</sub>.ONa. ROSENHEIM u. ITZIG (Z. anorg. Chem. 21, (1899) 15).

		ROSENHEIM u. ITZIG	
Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	66.04	66.32	66.33
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.50	13.70	13.69
H <sub>2</sub> O	20.46		
Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	100.00		

b) Na<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man versetzt eine sd. Lsg. von 25 g Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit der auf 1 Mol. ber. Menge MoO<sub>3</sub>, engt fast bis zur Sirupkonsistenz ein und stellt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Weiße ineinander verwachsene Nadeln, ll. in W. Konstitution: (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.MoO.(ONa)<sub>2</sub>. ROSENHEIM u. ITZIG.

		ROSENHEIM u. ITZIG	
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	62.05	62.55	62.73
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.69	21.15	21.68
H <sub>2</sub> O	16.26		
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O		100.00	

β) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Sättigen der Molybdänoxalsäure mit NaOH, wobei Methylorange als Indikator benutzt wird, und Eindampfen zur sirupösen Fl. — Farblose Kristalle. PÉCHARD (*Compt. rend.* **108**, 1052; *C.-B.* **1889** II, 70).

	PÉCHARD			
2Na	46	12.5	13	
MoO <sub>3</sub>	144	39	40	
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	88	23.9	23	
5H <sub>2</sub> O	90	25.6	25	
Na <sub>2</sub> O, MoO <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O		368	100.0	101

B. *Natriummolybdäntartrate.* a) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Aus der konz. Lsg. von MoO<sub>3</sub> in sd. Lsg. von Natriumbitartrat durch A. Gereinigt durch mehrmaliges Lösen in W. und Fällen mit A. — Kristallinisches Pulver. Zers. sich am Licht oder bei 90° unter Bräunung; das Kristallwasser entweicht schon in trockner Luftleere. Ll. in W., wl. in verd. A. Die wss. Lsg. wird bei anhaltendem Kochen blau (Reduktion der Molybdänsäure), durch Mineralsäuren oder Alkalien zersetzt. HENDERSON u. BARR (*J. Chem. Soc.* **69**, 1451; *J. B.* **1896**, 803).

b) 2NaMoO<sub>3</sub>·H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. *Bzw.* H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>·ONa)<sub>2</sub>. *Natriumdihydromolybdänyltartrat.* — Kocht man 1 Mol. MoO<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> und fügt 1 Mol. Weinsäure hinzu, so kann man in der Lsg. das Bestehen dieser Verb. annehmen. — Die enorm große Molekularrotation erleidet durch den Einfluß sowohl der Temp. als auch zunehmender Verdünnung eine außerordentlich starke Abnahme. [Weiteres s. Original.] GROSSMANN u. PÖTTER (*Ber.* **38**, (1905) 3874).

c) Na<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>·H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) *Mit zweifelhaftem Wassergehalt.* — 1. Fügt man Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> in steigenden Mengen zu Weinsäure, so ist das Maximum der Drehung erreicht, wenn auf 1 Mol. H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 1 Mol. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> kommt. — 2. Durch Lösen von MoO<sub>3</sub> in neutraler Natriumtartrat-Lsg. — 3. Aus 1 Mol. Na<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub> und 2 Mol. NaH<sub>5</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. — Über spez. Drehung s. Original. Mit steigender Verdünnung und Temp. tritt ein sehr erheblicher hydrolytischer Zerfall der komplexen Anionen in Bimolybdat und Bitartrat ein. GROSSMANN u. PÖTTER.

β) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus Natriumbimolybdat und Natriumbitartrat analog dem Kaliumsalz. — Weiß, amorph. Für das spez. Drehungsvermögen gilt das beim K-Salz (S. 993) Angeführte. Es stimmt beim Na-Salz für die entsprechende Konz. innerhalb der Versuchsfehler mit dem Maximum überein, das GERNEZ (*Compt. rend.* **104**, (1887) 783) bei der Einw. von Natriummolybdat auf Weinsäure-Lsg. beobachtete. ROSENHEIM u. ITZIG (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802). — S. ferner ITZIG (*Ber.* **34**, (1901) 1372) und **35**, (1902) 690).

a)	HENDERSON u. BARR		c, β)		ROSENHEIM u. ITZIG	
	Berechnet	Gefunden	Lufttrocken	Berechnet	Gefunden	
Mo	18.32	17.76	Na <sub>2</sub> O	14.49	14.94	14.60
H <sub>2</sub> O	10.30	10.52	MoO <sub>3</sub>	33.62	33.43	33.74

C. *Ammoniumnatriummolybdänoxalat.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, 2C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Durch Einw. von 1 Mol. NH<sub>4</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf die Schmelze von 1 Mol. Na<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>. — Große glänzende Prismen. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 366). Farblose durchsichtige nach der Vertikale gestreckte Tafeln nach der Querfläche. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.6748 : 1 : 0.5600 β = 94° 48'. Beobachtete Formen: a{100}, b{011}, c{001}, m{110}, q{011}. (110) : (110) = 67° 50'; (110) : (100) = \*33° 55'; (110) : (011) = \*70° 55'; (001) : (100) = 86° 12'; (001) : (011) = \*29° 10'; (011) :

(100) = 85°49'. Unvollkommen spaltbar nach b. Ziemlich starke Doppelbrechung. SACHS (*Z. Kryst.* **34**, 162; *C.-B.* **1901** I, 872). Konstitution:  $\text{NaO}=\text{MoO}_2\cdot\text{CO}_2=\text{CO}_2\cdot\text{NH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ROSENHEIM.

			ROSENHEIM	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	8.58	8.54	
$\text{Na}_2\text{O}$	62	10.03	10.45	
$2\text{MoO}_3$	288	46.60	46.30	
$2\text{C}_2\text{O}_3$	144	23.30	23.45	23.40
$4\text{H}_2\text{O}$	72	11.49		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	618	100.00		

**VII. Kaliumnatriummolybdat.**  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man rührt Kaliumtrimolybdat mit W. an, erwärmt und neutralisiert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Versetzt man 1 Mol. Natriumtrimolybdat mit 2 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , so kristallisiert zuerst VII., dann  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . — 2. Man schmilzt  $\text{MoO}_3$  mit einem Gemenge von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , löst in W. und läßt kristallisieren. ULLIK. — Dihexagonal bipyramidal,  $a:c = 1:1.2839$ . Beobachtete Formen:  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $c\{0001\}$ ,  $o\{1011\}$ .  $(1011):(0001) = *56^\circ 0'$ ;  $(1011):(01\bar{1}1) = 48^\circ 58'$ . MARIAGAC (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 8); GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 370). Verliert unter  $100^\circ \text{H}_2\text{O}$  völlig. Schmilzt unter Rotglut und erstarrt weiß, strahlig-kristallinisch. DELAFONTAINE. ULLIK. Treibt aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beim Schmelzen kein  $\text{CO}_2$  aus. DELAFONTAINE. In k. W. sl., noch leichter in h., DELAFONTAINE, ULLIK; die Lsg. reagiert alkal. Auch das geschmolzene Salz ist ll. in Wasser. ULLIK.

			DELAFONTAINE		ULLIK (Mittel)
$\text{K}_2\text{O}$	94.2	10.44			10.22
$2\text{Na}_2\text{O}$	124	13.75			14.00
$3\text{MoO}_3$	432	47.88			
$14\text{H}_2\text{O}$	252	27.93	27.22		28.15
$\text{K}_2\text{O}, 2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$	902.2	100.00			

DELAFONTAINE, welcher das  $\text{Na}_2\text{O}$  übersah, gab die Formel  $\text{K}_2\text{O}, \text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  an.

## Molybdän und Baryum.

**I. Baryum, Molybdän und Sauerstoff.** A. *Baryummolybdate*. a)  $\text{BaO}, 9\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Beim Behandeln von  $\text{BaMoO}_4$  mit verd.  $\text{HNO}_3$ . Aus einigen der folgenden Verbb. und HCl oder  $\text{HNO}_3$  entstehen sehr viele verschiedene, bald l., bald unl., aber immer kristallinische Salze. — Kleine sechsseitige zugespitzte Prismen, in k., h. und  $\text{HNO}_3$ -haltigem W. unl., durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch ein Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  oder HCl höchst unvollkommen zersetzbar. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848** I, 36).

Bei $100^\circ$		SVANBERG u. STRUVE	
$\text{BaO}$	153.2	10.07	10.00
$9\text{MoO}_3$	1296	85.20	
$4\text{H}_2\text{O}$	72	4.73	5.03
$\text{BaO}, 9\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	1521.2	100.00	

b)  $\text{H}_2\text{O}, \text{BaO}, 8\text{MoO}_3, 17\text{H}_2\text{O}$ . *Saures Baryumtetramolybdat*. — 1. Man trägt in die gelinde erwärmte Lsg. der l. Molybdänsäure  $\text{BaCO}_3$ , solange es sich darin auflöst, ein, filtriert, wenn sich ein unl. Salz abzuscheiden beginnt, und läßt die Lsg. stehen. — 2. Man versetzt das wss. Natriumsalz mit 1 Mol. Baryumchlorid und läßt stehen. — 3. Man tropft zu wss. Lsg. von Molybdänsäure  $\text{BaCl}_2$  bis zur bleibenden Fällung und filtriert. So enthält es immer etwas  $\text{BaCl}_2$ . — Glasglänzende schiefe Prismen. Verliert bei vorsichtigem Erhitzen bis nahe zur Rotglut das W., fängt bei beginnender Rotglut an zu schmelzen, gibt

aber hierbei schon Molybdänsäuredämpfe ab. K. W. wirkt nicht, h. scheint zu zersetzen, indem ein kleiner T. sich löst, während der Rest als schweres Kristallpulver ungelöst bleibt. ULLIK (*Ann.* **144**, (1867) 336; *Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 321).

			(1)	ULLIK (2)	(3)
BaO	153.2	9.40	9.47	9.42	10.14
8MoO <sub>3</sub>	1152	70.71			
18H <sub>2</sub> O	324	19.89	20.25	20.40	19.64
BaO,8MoO <sub>3</sub> ,18H <sub>2</sub> O	1629.2	100.00			

c) BaO,3MoO<sub>3</sub>,3H<sub>2</sub>O. — BaCl<sub>2</sub> fällt wss. K<sub>2</sub>O,3MoO<sub>3</sub> weiß und flockig. — Der in reinem W. etwas l. Nd. wird nach dem Auswaschen und Trocknen spröde und hornartig, verliert beim Glühen W., schmilzt und erstarrt beim Erkalten gelb und kristallinisch. SVANBERG u. STRUVE.

	Bei 100°?		SVANBERG u. STRUVE	
BaO	153.2	23.97	22.95	
3MoO <sub>3</sub>	432	67.58		
3H <sub>2</sub> O	54	8.45	8.41	
BaO,3MoO <sub>3</sub> ,3H <sub>2</sub> O	639.2	100.00		

d) 5BaO,12MoO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O. Oder 3BaO,7MoO<sub>3</sub>,yH<sub>2</sub>O. *Baryumparamolybdate.*  
 α) 5BaO,12MoO<sub>3</sub>,10H<sub>2</sub>O. — Eine sd. Lsg. von BaCl<sub>2</sub> wird mit einer h. Lsg. von Natriumparamolybdat versetzt und gekocht. Absaugen in der Wärme und Trocknen durch weiteres Durchsaugen von Luft. JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

		JUNIUS	
BaO	28.62		
MoO <sub>3</sub>	64.64	64.27	64.40
H <sub>2</sub> O	6.74	6.94	6.85
5BaO,12MoO <sub>3</sub> ,10H <sub>2</sub> O	100.00		

β) 3BaO,7MoO<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O. — Man fällt das gewöhnliche Ammoniummolybdat durch BaCl<sub>2</sub>. — Flockiger Nd., der sich beim Waschen erheblich löst. Verliert beim Glühen H<sub>2</sub>O mit wenig NH<sub>3</sub>, schmilzt dann und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. — Trägt man unter stetigem Umrühren trocknes 3K<sub>2</sub>O,7MoO<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O in verd. Lsg. von BaCl<sub>2</sub> ein, so entsteht eine flockige Fällung aus mkr. sechsseitigen Tafeln. Allmählich sinkt sie jedoch unter B. zweier Salze zusammen. Das eine ist amorph, das andere besteht aus mkr. sechsseitigen Prismen. SVANBERG u. STRUVE.

	Bei 100°?		SVANBERG u. STRUVE	
3BaO	459.6	28.20	26.71	
7MoO <sub>3</sub>	1008	61.86		
9H <sub>2</sub> O	162	9.94	9.09	
3BaO,7MoO <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	1629.6	100.00		

SVANBERG u. STRUVE geben die Formel 2BaO,5MoO<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O, die besser mit der Analyse übereinstimmt (ber. 27.01% BaO, 9.52 H<sub>2</sub>O) als obige, die nach DELAFONTAINES Ansicht von dieser Reihe Molybdate berechnet ist. Indes ist die Verb. nicht kristallinisch und die analytische Methode nicht ganz zuverlässig. JÖRGENSEN.

γ) 3BaO,7MoO<sub>3</sub>,12H<sub>2</sub>O. Oder 5BaO,12MoO<sub>3</sub>,20H<sub>2</sub>O. — In einer Lsg. von BaCl<sub>2</sub> erzeugt Natriumparamolybdat einen sich in überschüssigem BaCl<sub>2</sub> wieder lösenden Nd. In dieser Lsg. bildet sich nach einiger Zeit ein flockig-weißer Nd. von γ), der abgesaugt und zwischen Fließpapier getrocknet wird. JUNIUS.

	3BaO,7MoO <sub>3</sub> ,12H <sub>2</sub> O	5BaO,12MoO <sub>3</sub> ,20H <sub>2</sub> O	JUNIUS	
BaO	27.27	26.81	26.79	
MoO <sub>3</sub>	59.90	60.57	61.20	60.66
H <sub>2</sub> O	12.83	12.62	12.56	12.50
3BaO,7MoO <sub>3</sub> ,12H <sub>2</sub> O oder 5BaO,12MoO <sub>3</sub> ,20H <sub>2</sub> O	100.00	100.00		

e) *Basisches Baryummolybdat* (?). — Aus der Lsg. von f) in verd. HNO<sub>3</sub> fällt NH<sub>3</sub> ein auch beim Glühen weiß bleibendes, in verd. HCl oder HNO<sub>3</sub> l. Pulver, das nach dem Trocknen bei 80° 64.72% BaO, 30.39 MoO<sub>3</sub>, 4.89 H<sub>2</sub>O enthält (ber. 65.41, 30.75, 3.84). HEINE (*J. prakt. Chem.* 9, (1836) 204). — SVANBERG u. STRUVE erhielten so f).

f) BaMoO<sub>4</sub>. *Normales*. — 1. Man fällt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> oder mit viel NH<sub>3</sub> veretztes 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O mit BaCl<sub>2</sub> in nicht ganz hinreichender Menge und wäscht mit k. W. bei möglichstem Luftabschluß. Enthält so immer Spuren NH<sub>4</sub>. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848 I, 36). — 2. Beim Zusammenschmelzen von 2 T. [normalem?] Natriummolybdat, 6 T. BaCl<sub>2</sub> und 4 T. NaCl. H. SCHULTZE (*Darst. kryst. Molybdänverbb.*, Göttingen 1862, 20; *J. B.* 1863, 217). — Feines Kristallpulver, das beim Glühen durch die reduzierende Wirkung des NH<sub>3</sub> blaugrün wird, ohne zu schmelzen. Wasserfrei. Wl. in Wasser. SVANBERG u. STRUVE. Nach (2) weißes Kristallpulver; bei Anwendung von nur 2 T. NaCl deutliche ziemlich große tetragonale, oftmals zu langen Nadeln zusammengewachsene Pyramiden. SCHULTZE. Über Isomorphismus von Erdalkalimolybdaten mit den entsprechenden Sulfaten, Selenaten, Chromaten, Wolframaten s. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 8, 6; *J. B.* 1891, 12). D.<sup>17.5</sup> 4.6589 D.<sup>19.5</sup> 4.6483. CLARKE u. MARSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, 281; *J. B.* 1877, 44). — S. a. SMITH u. BRADBURY (*Ber.* 24, (1891) 2930).

	SVANBERG u. STRUVE (1)		SCHULTZE (2)	
BaO	153.2	51.55	50.13	51.00
MoO <sub>3</sub>	144	48.45		51.93
BaMoO <sub>4</sub>	297.2	100.00		

SVANBERG u. STRUVE's Analysen sind nach Abzug von 1.62% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O berechnet.

B. *Baryumpermolybdat*. Ba(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — 1. Durch Auflösen von BaO, 2MoO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — 2. Durch Erwärmen der Lsg. des Ammoniumsalzes (s. S. 919) mit BaCl<sub>2</sub> auf 80°. — Gelbes kristallinisches Pulver; u. Mk. Oktaeder, die auf das polarisierte Licht wirken. Durch Erhitzen weiß unter Abgabe von H<sub>2</sub>O und O und B. von Baryumbimolybdat. PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, (1893) 537).

	PÉCHARD			
BaO	153	31.03	31.11	30.97
2MoO <sub>3</sub>	288	58.42	58.35	58.62
O	16	3.25	3.3	3.31
2H <sub>2</sub> O	36	7.3	7.28	7.09
Ba(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	493	100.00	100.04	99.99

C. 8BaO, 19MoO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 13H<sub>2</sub>O. — Eine Lsg. von 18MoO<sub>3</sub>, 14NH<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 18H<sub>2</sub>O (s. S. 913) wird tropfenweise so lange mit BaCl<sub>2</sub> versetzt unter gleichzeitig starkem Umrühren, bis eben eine bleibende Trübung entsteht, und dann schnell mit viel W. verdünnt. — Schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, radialfaserig angeordnete Nadeln; zweiachsig, monosymmetrisch. BAERWALD (*Dissert., Berlin* 1885).

	BAERWALD	
BaO	28.74	28.47
MoO <sub>3</sub>	64.18	64.46
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.59	1.58
H <sub>2</sub> O	5.49	5.48
8BaO, 19MoO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 13H <sub>2</sub> O	100.00	99.99

## II. Baryum, Molybdän und Schwefel bzw. Selen. A. *Baryumsulfomolybdate*.

a) BaS, 3MoS<sub>3</sub>. — Man kocht BaS<sub>2</sub> mit W. und überschüssigem MoS<sub>3</sub>, filtriert sd. in ein h. Gefäß und läßt erkalten. — Braunrote glänzende Kristalle, die auf Papier zu einem glänzenden rotgelben Mehl zerfallen, beim gelinden Erhitzen unter Wasserverlust rot werden; nicht durch konz. k. HCl, aber

leichter durch verd. unter Entw. von  $H_2S$  und Fällung von  $MoS_3$  zersetzbar. BERZELIUS.

b)  $BaMoS_4$ . — Die von a) abgessene Mutterlauge gibt beim Abdampfen noch einige Kristalle und trocknet dann zu einer dunkelroten durchscheinenden nicht kristallinen M. von b) ein. BERZELIUS.

c)  $BaMoS_5$ . — Die entsprechende Kaliumverbindung erzeugt mit  $BaCl_2$  einen gelbroten Nd., der nicht durch verd.  $HCl$  zersetzt wird, und sich nicht in kochendem W. löst, aber dadurch zinnberot und dichter wird. BERZELIUS.

B. *Baryummolybdänsulfid*.  $2BaO, 5MoO_3, 2SO_2, 10H_2O$ . — Durch Umsetzung einer mit  $SO_2$  abgesättigten Lsg. des Natriummolybdats mit kalt gesättigter Lsg. von  $BaCl_2$  und langsame Kristallisation über  $H_2SO_4$ . — Prismatische Kristalle. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

	Berechnet	ROSENHEIM Gefunden (Mittel)
BaO	22.94	23.05
$MoO_3$	53.98	53.86
$SO_2$	9.59	9.84

C. *Baryummolybdänselenit*. — Man versetzt w. Lsgg. der Salze des  $NH_4$ , K oder Na (s. 929, 983, 1014) mit  $BaCl_2$  und läßt erkalten. — Nadeln, l. in w. W. und in  $HCl$ , letztere im Überschuß zers. jedoch. Enthält 3 Mol. Kristallwasser. PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

III. *Baryumjodmolybdat*.  $BaO, 2MoO_3, J_2O_5, 2H_2O$ . — Viel sd.  $HNO_3$ -haltiges W. wird mit Natriumjodmolybdat gesättigt, dann überschüssiges  $Ba(NO_3)_2$  zugefügt und erkalten gelassen. — Schwammige, wohl aus äußerst dünnen Nadeln bestehende M. Wirkt auf das polarisierte Licht sehr stark ein. Ll. in Wasser. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

IV. *Baryum, Molybdän und Phosphor*. A. *Baryumphosphorosomolybdat*.  $BaO, Mo_7O_{20}, 3H_3PO_2, 12H_2O$ . —  $Mo_5O_3, 7H_3PO_2, 3H_2O$  (s. S. 954) wird mit W. gekocht und mit wss.  $BaCl_2$  tropfenweise so lange versetzt, wie sich der Nd. noch vermehrt. Waschen mit möglichst wenig W., Absaugen und auf Thon über  $H_2SO_4$  und  $CaCl_2$  Trocknen. — Dunkelblau. Über  $150^\circ$  zersetzt. Ll. in W. und in wss.  $BaCl_2$ . — S. a. bei  $Mo_5O_{13}, 8H_3PO_2, H_2O$ , S. 954. MAWROW (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 156).

III.	CHRÉTIEN	IV.	MAWROW
BaO	18.86	18.94	Berechnet
$MoO_3$	35.51	35.59	Gefunden (Mittel)
$J_2O_5$	41.19	41.2	BaO
$H_2O$	4.44	4.51	$H_3PO_2$
$BaO, 2MoO_3, J_2O_5, 2H_2O$	100.00	100.24	Mo
			$H_2O$

Durch Verbrennung gef. 2.1% H (ber. 2.10). MAWROW.

B. *Baryumphosphormolybdate*. a)  $3BaO, 24MoO_3, P_2O_5, xH_2O$ . — Eine konz. Lsg. der rohen Phosphormolybdänsäure (s. S. 955) wird mit überschüssiger h. gesättigter Lsg. von  $BaCl_2$  vermischt. Die Kristalle werden mit eiskaltem W. gewaschen und zweimal aus h., einen Tropfen  $HNO_3$  enthaltendem W. umkristallisiert. — Hellgelbe Oktaeder. Wird beim Liegen an der Luft unter Verlust des Kristallwassers undurchsichtig. Verliert bei beginnender Rotglut sämtliches W. ohne zu schmelzen. Ziemlich l. in k. W., sl. in h. W. Die Lsg. wird durch  $NH_4Cl$  unter Entfärbung gefällt. — Gef. im Mittel:  $2.90BaO : 24.04MoO_3 : 1P_2O_5$ . KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 406).

b)  $4BaO, 14MoO_3, 3P_2O_5, 55H_2O$ . Bzw.  $BaO, Ba_3(PO_3)_6, 14MoO_3, 55H_2O$ . *Baryumhexametaphosphormolybdat*. — Beim Auflösen des aus einer Lsg. von

geschmolzenem Phosphorsalz und  $\text{BaCl}_2$  erhaltenen Nd. von Baryumhexametaphosphat in überschüssiger Lsg. von  $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 14\text{MoO}_3$ . — Farblose spitze Kristalle. GIBES (*Proc. Am. Acad.* **21**, 117; *J. B.* **1885**, 535).

GIBES			
4BaO	612	15.13	14.84
14MoO <sub>3</sub>	2016	49.86	50.02
3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	426	10.53	10.83
55H <sub>2</sub> O	990	24.48	24.31
4BaO, 14MoO <sub>3</sub> , 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 55H <sub>2</sub> O	4044	100.00	100.00

c) *Ammoniumbaryumphosphormolybdat*. — Löst man Ammoniumphosphordekamolybdat in  $\text{NH}_3$ , so fällt zugesetztes  $\text{BaCl}_2$  einen weißen Nd., der bei Säurezusatz gelb wird und 1.72%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 50.32 BaO, 46.77 MoO<sub>3</sub>, 1.09 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthält. SVANBERG u. STRUVE. — In dem durch längeres Kochen von Ammoniumphosphordekamolybdat mit Baryumacetat und Waschen mit A. erhaltenen weißen, bei 100° getrockneten Nd., der durch Säuren gelb wird, fand SELIGSOHN (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 478) 1.75%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 50.51 BaO, 46.18 MoO<sub>3</sub>, 1.57 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, woraus er die Formel  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 30\text{BaO} \cdot 30\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  berechnete.

V. Baryum, Molybdän und Kohlenstoff. *Baryummolybdänoxalate*. a) BaO, Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 2C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O. *Bzw.*  $(\text{MoO})_2(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Baryumoxalomolybdat*. — 1. Durch doppelte Umsetzung des Ammonium- oder Kaliumsalzes (s. S. 966 u. S. 993) mit  $\text{BaCl}_2$ . — 2. Wie das Kaliumsalz unter Ersatz des K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch eine verd., schwach HCl-saure Lsg. von  $\text{BaCl}_2$  in geringem Überschuß. — 3. Durch Fällen der Lsg. von Ammoniummolybdänylechlorid (s. S. 944) mit  $\text{BaCl}_2$  in Ggw. von freier Oxalsäure. — Granatrote, in W. wl. Kristalle. Verliert kein H<sub>2</sub>O in der Luftleere; erst bei 110° bis 115° im Trockenschrank beginnt H<sub>2</sub>O zu entweichen. BAILHACHE (*Compt. rend.* **135**, (1902) 862; *C.-B.* **1903**I, 16).

b) BaO, MoO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. α) *Wasserfrei*. — Wss.  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wird einer Lsg. von Molybdänoxalsäure zugefügt. — Weißer kristallinischer Nd. PÉCHARD (*Compt. rend.* **108**, 1052; *C.-B.* **1889**II, 70).

PÉCHARD				
Ba	137	27.2	37	36
MoO <sub>3</sub>	144	39	39.8	40
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	88	23.8	23	23.2
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · MoO <sub>3</sub>	369	100.0	99.8	99.2

β) *Mit 3½ Mol. H<sub>2</sub>O*. — Eine Suspension von 25 g BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und der für 1 Mol. ber. Menge Molybdänsäure in etwa 300 ccm W. wird in einer Stöpselflasche bei gewöhnlicher Temp. 3 bis 4 Stunden stark durchgeschüttelt. — Weiße Kristallnadeln; l. in W. von 50° (etwas schwer). Beim Stehen und beim Erhitzen wird die Lsg. durch Zers. in BaMoO<sub>4</sub> und BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> getrübt. ROSENHEIM u. ITZIG (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 15).

	Berechnet	ROSENHEIM u. ITZIG	
		Gefunden	
BaO	35.42	35.61	35.71
BaMoO <sub>4</sub>	68.75	68.70	68.85
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.66	16.14	16.09
H <sub>2</sub> O	14.58		

c) BaO, MoO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2½ H<sub>2</sub>O. — Eine k. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  (darstellt aus einer w. konz. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  durch die ber. Menge von MoO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O) wird mit überschüssigem  $\text{BaCl}_2$  gefällt, der kristallinische Nd. gewaschen, abfiltriert, mit wenig W. in einem Mörser angerührt, mit etwas überschüssigem Perhydrol behandelt und mit 1 bis 2 Mol. 95<sup>6</sup>/<sub>10</sub>ig. A. gefällt. — Gelbe Flocken. Zers. sich beim allmählichen Erhitzen unter schwachem

Verpuffen. Teilweise l. in k. W., swl. in w. W., ll. in Säuren. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] 161, 963; *C.-B.* 1907 II, 883).

	Berechnet		MAZZUCHELLI Gefunden			
Ba	31.93	31.92	31.96	32.05		
MoO <sub>3</sub>	33.46	33.03				
O	3.72		3.49	3.90		
BaMoO <sub>4</sub>	69.11				67.63	66.55
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20.45		20.18	20.10		

**VI. Natrium, Baryum und Molybdän.** *Natriumbaryumperjodmolybdät.* Na<sub>2</sub>O, 9BaO, 24MoO<sub>3</sub>, 2J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 28H<sub>2</sub>O. *Bzw. Natriumbaryumhexamolybdänperjodat.* — Wird aus nicht zu verd. Lsgg. des Natriumsalzes (s. S. 1015) und BaCl<sub>2</sub> sogleich gefällt. — Mkr. swl. dünne Prismen. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 10).

	BLOMSTRAND							
1/2Na <sub>2</sub> O	31.0	1.01	} 79.85	} 79.55	} 1.55	} 21.58		
4 1/2BaO	688.5	22.46						
12MoO <sub>3</sub>	1728.0	56.38						
J <sub>2</sub>	253.7	8.28					8.44	8.31
O <sub>7</sub>	112.0	3.65					3.72	3.66
14H <sub>2</sub> O	252.0	8.22	8.29	8.39				
1/2Na <sub>2</sub> O, 4 1/2BaO, 12MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 14H <sub>2</sub> O	3065.2	100.00				99.89		

### Molybdän und Strontium.

**A. Strontiummolybdät.** *Normales.* — Wie das Baryumsalz aus 1 T. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2 T. SrCl<sub>2</sub> und 2 T. NaCl. — Weiße quadratische Pyramiden der 1. und 2. Ordnung. SCHULTZE. D.<sup>20.5</sup>4.1554, D.<sup>21.4</sup>4.1348. CLARKE u. MARSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, 281; *J. B.* 1877, 44).

**B. Strontiumsulfomolybdät.** — SrS, 3MoS<sub>3</sub> und SrS, MoS<sub>4</sub> wie bei den Baryumsalzen. BERZELIUS.

**C. Strontiummolybdänsulfid.** 2SrO, 5MoO<sub>3</sub>, 2SO<sub>2</sub>, 12H<sub>2</sub>O. — Darst. analog dem Baryumsalz (s. S. 1022). — Prismatische Kristalle. — Gef. (Mittel) 16.25% SrO, 56.81 MoO<sub>3</sub>, 10.09 SO<sub>2</sub> (ber. 16.36, 56.59, 10.07). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 180).

**D. Strontiumjodmolybdät.** a) SrO, 2MoO<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3H<sub>2</sub>O. — Aus Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und k. wss. Lithiumjodmolybdät (s. S. 1005) beim langsamen Abdampfen. Die Kristalle enthalten stets etwas überschüssige Molybdänsäure. CHRÉTIEN.

	CHRÉTIEN	
SrO	13.22	12.92
MoO <sub>3</sub>	36.96	37.82
J	} 42.87	} 32.14
O		
H <sub>2</sub> O	6.95	6.71
SrO, 2MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 3H <sub>2</sub> O	100.00	99.60

b) 3SrO, 8MoO<sub>3</sub>, 4J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15H<sub>2</sub>O. — Einer sd. Lsg. von 1 Mol. Jodmolybdänsäure (s. S. 951) in der 15- bis 20-fachen Menge W. wird 1 Mol. Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugefügt und abgekühlt. — Schwammige, aus kleinen Kristallen bestehende M. Wirkt auf das polarisierte Licht. Swl. in Wasser. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 395).

			CHRÉTIEN	
SrO	10.12		10.22	10.3
MoO <sub>3</sub>	37.54		37.82	
J	} 43.54		33.31	} 43.77
O			10.46	
H <sub>2</sub> O	8.8		9.07	
3SrO, 8MoO <sub>3</sub> , 4J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 15H <sub>2</sub> O			100.00	100.88

E. *Natriumstrontiumperjodmolybdat*. Na<sub>2</sub>O, 4SrO, 12MoO<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 20H<sub>2</sub>O. *Bzw. Natriumstrontiumhexamolybdinperjodat*. — Aus Lsgg. vom Natriumsalz (s. S. 1015) und SrCl<sub>2</sub>. — Krusten von aneinandergesetzten kleinen Prismen. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

			BLOMSTRAND
Na <sub>2</sub> O	62	2.12	2.27
4SrO	414	14.13	13.86
12MoO <sub>3</sub>	1728	58.98	58.95
J <sub>2</sub>	253.7	8.66	8.53
O <sub>7</sub>	112	3.82	3.77
20H <sub>2</sub> O	360	12.29	12.33
Na <sub>2</sub> O, 4SrO, 12MoO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20H <sub>2</sub> O			2929.7
		100.00	99.71

## Molybdän und Calcium.

A. *Calciummolybdate*. a) *Calciumtetramolybdate*. α) *Normales*. CaO, 4MoO<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O. — Man verfährt wie bei Darst. von b), läßt aber das Filtrat in Tropfen auf einer Glasplatte schneller verdunsten. — Amorphe, durchsichtige, bräunliche M., ll. in k. W. Schmilzt bei schwacher Rotglut; dabei verdampft schon MoO<sub>3</sub>. ULLIK (*Ann.* **144**, (1867) 231).

β) *Saures*. H<sub>2</sub>O, CaO, 8MoO<sub>3</sub>, 17H<sub>2</sub>O. — Man löst nach (2) dargestelltes CaMoO<sub>4</sub> in der ber. Menge HCl und läßt freiwillig verdunsten. — Sehr kleine glasglänzende schiefe Prismen. Verhält sich beim Erhitzen wie das Baryumsalz. Kaum l. in k., ll. in h. Wasser. ULLIK.

	ULLIK (Mittel)			ULLIK (Mittel)		
α) CaO	56	7.05	7.45	β) CaO	56	3.65
4MoO <sub>3</sub>	576	72.55		8MoO <sub>3</sub>	1152	75.20
9H <sub>2</sub> O	162	20.40	20.26	18H <sub>2</sub> O	324	21.15
CaO, 4MoO <sub>3</sub> , 9H <sub>2</sub> O			794	100.00	CaO, 8MoO <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O	
					1532	100.00

b) CaO, 3MoO<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Man kocht CaCO<sub>3</sub> mit W. und überschüssiger Molybdänsäure, filtriert und läßt freiwillig verdunsten. — Form und Löslichkeit wie beim Magnesiumsalz. ULLIK.

c) CaMoO<sub>4</sub>. — 1. Analog dem Baryumsalz, SCHULTZE. — 2. Man fällt Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit CaCl<sub>2</sub>. ULLIK. — Nach (1) weiße mkr. tetragonale Pyramiden; nach (2) weißer unl. Niederschlag. ULLIK. S. a. SMITH u BRADBURY (*Ber.* **24**, (1891) 2930).

	ULLIK (Mittel)			SCHULTZE (1)		
b) CaO	56	9.40	9.57	c) CaO	56	28
3MoO <sub>3</sub>	432	72.48		MoO <sub>3</sub>	144	72
6H <sub>2</sub> O	108	18.12	18.49	CaMoO <sub>4</sub>		
CaO, 3MoO <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O			596	100.00	200	100

B. *Calciumsulfo-molybdate*. a) CaS, 3MoS<sub>3</sub>. — Darst. analog der Ba-Verb. — Zarte, kurze, glänzende, durchsichtige, zinnberrote, selbst bei 100° luftbeständige Nadeln, die sich mit HCl durch Abscheidung von MoS<sub>3</sub> schwärzen. BERZELIUS.

b)  $\text{CaMoS}_4$ . Bleibt beim Abdampfen der Mutterlauge von a) als dunkelroter durchscheinender Firnis zurück. BERZELIUS.

c)  $\text{CaMoS}_3$  (?). — Man vermischt wss. Kaliumsalz mit  $\text{CaCl}_2$  und fügt A. hinzu. Hierdurch trübt sich die Fl. schwach und setzt in 12 Stunden ein scharlachrotes, in W. wl. Pulver ab. BERZELIUS.

C. *Calcium, Molybdän und Halogene.* a) *Calciummolybdänyloxybromid.*  $\text{CaBr}_2, 2\text{MoOBr}, 7\text{H}_2\text{O}$ . Bzw. *Calciumtetrabrommolybdänit.*  $(\text{MoBr}_4\text{O})_2\text{Ca}, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Aus ziemlich stark bromwasserstoffsäuren Lsgg. von 1 Mol.  $\text{CaBr}_2$  und 2 oder 4 Mol.  $\text{MoO}_3$ . S. bei Tetrabrommolybdäniger Säure, S. 948. — Rote vierseitige Tafeln. Sehr hygroskopisch. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 81).

b) *Calciumjodmolybdat.*  $\text{CaO}, 2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus Jodmolybdänsäure (s. S. 951) und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  beim langsamen Abdampfen. — Weißer Staub, der aus ganz kleinen Kristallen besteht. Wirkt auf das polarisierte Licht ein. In W. löslicher als das Salz des Ba und Sr. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 395).

		WEINLAND u. KNÖLL				CHRÉTIEN	
a)	Berechnet	Gefunden		b)			
Ca	3.9	4.0	3.8	CaO	7.12	7.11	
Mo	18.64	18.5	18.2	$\text{MoO}_3$	36.64	36.58	
Br	62.11	62.0		J	} 42.5	32.55	} 42.76
				O			
				$\text{H}_2\text{O}$	13.74	13.47	
				$\text{CaO}, 2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.92	

c) *Calciumperjodmolybdate.*  $\alpha$ )  $4\text{CaO}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 21\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. zuerst wie beim Lithiumsalz (s. S. 1005), aus 1 Mol. Perjodsäure 6 Mol.  $\text{MoO}_3$  und  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{CaCO}_3$ . Als ein Teil noch ungelöst war, gab die stark verdampfte Lsg. glänzende dünne Kristallprismen. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 10).

				BLOMSTRAND	
4CaO	224	8.31		8.15	8.28
12 $\text{MoO}_3$	1728	64.11			64.40
$\text{J}_2$	253.7	9.41	9.79		
$\text{O}_7$	112	4.15	4.32		
21 $\text{H}_2\text{O}$	378	14.02	15.02		
$4\text{CaO}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 21\text{H}_2\text{O}$		2695.7	100.00		

$\beta$ )  $5\text{CaO}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 26\text{H}_2\text{O}$ . — Aus Perjodmolybdänsäure durch Sättigen mit  $\text{CaCO}_3$  und sehr starkes Konzentrieren der Lsg. — Undeutlich ausgebildete Kristalle. BLOMSTRAND.

				BLOMSTRAND	
5CaO	280	9.85	9.93	9.45	
12 $\text{MoO}_3$	1728	60.81		60.46	
$\text{J}_2$	253.7	8.93	8.86		
$\text{O}_7$	112	3.91	3.90		
26 $\text{H}_2\text{O}$	468	16.47	16.16		
$5\text{CaO}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 26\text{H}_2\text{O}$		2841.7	100.00		

D. *Kaliumcalciumphosphormolybdat.*  $3\text{K}_2\text{O}, 2\text{CaO}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 22\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $3\text{K}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaCl}_2$ . — Schön kristallisiert. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 275).

				FRIEDHEIM	
$3\text{K}_2\text{O}$	282	11.22		11.31	
2CaO	112	4.45		4.61	
10 $\text{MoO}_3$	1440	57.28		56.84	
2 $\text{P}_2\text{O}_5$	284	11.29		10.92	
22 $\text{H}_2\text{O}$	396	15.75		16.53	
$3\text{K}_2\text{O}, 2\text{CaO}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 22\text{H}_2\text{O}$		2514	99.99	100.07	

## Molybdän und Magnesium.

A. *Molybdänmagnesium*. — Aus  $\text{MoO}_3$  und Mg unter sehr heftiger Detonation und intensiver Lichterscheinung. — Entwickelt in W. Wasserstoff. TRAM (*Chem. Zty.* **13**, (1889) 680).

B. *Magnesiumoxyd-Molybdändioxyd*.  $2\text{MgO}, 3\text{MoO}_2$ . Bzw.  $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . — Man trägt Mg in kleinen Stücken in geschmolzenes Natriumtrimolybdat ein, erhitzt zur Rotglut, wobei plötzlich eine äußerst heftige Rk. eintritt, sodaß der Tiegelinhalt gewöhnlich unter lebhaftem Funkensprühen vollständig herausgeschleudert wird, zerreibt die graue poröse M., in der sich Kriställchen von  $\text{MoO}_2$  erkennen lassen, erhitzt mit dem gleichen Gew. Natriumtrimolybdat und etwas MgO noch eine Stunde lang im bedeckten Tiegel über dem Gasebläse und zieht die Schmelze mit KOH und HCl aus. — Graues kristallinisches Pulver von denselben Eigenschaften wie  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  [ds. Handb. IV, 1, 97]. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108).

			MUTHMANN	
MgO	17.24	15.83	16.30	16.69
$\text{MoO}_2$	81.76	82.78	81.36	81.60
$(\text{Al}_2\text{O}_3)$		1.33	0.71	0.72)
$2\text{MgO}, 3\text{MoO}_2$	100.00			

C. *Magnesiummolybdate*. a)  $\text{H}_2\text{O}, \text{MgO}, 16\text{MoO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$ . *Saures Magnesium-oktomolybdat*. — Man versetzt f) mit mehr  $\text{HNO}_3$  als zur B. von b) nötig und läßt ruhig stehen. — Weißer, aus mkr. Kristallen bestehender Absatz, der bei gelindem Erhitzen das W., bei schwacher Rotglut, unter beginnendem Schmelzen zugleich  $\text{MoO}_3$  verliert. Swl. in k., ll. in h. Wasser. ULLIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 314, 321).

b)  $\text{H}_2\text{O}, \text{MgO}, 8\text{MoO}_3, 19\text{H}_2\text{O}$ . *Saures Magnesiumtetramolybdat*. — Darst. aus f) wie beim Natriumsalz. — Deutliche glasglänzende Kristalle, kleiner als die des Natriumsalzes. ULLIK (*Ann.* **144**, (1867) 335). Wahrscheinlich triklin. Nadelförmige bis haardünne Kristalle; Kombination eines Prismas von {110} und {110} mit einer schiefen Endigung {111}. Unvollkommene Flächenausbildung. (110): (110) =  $55^\circ 3'$ ; (111):(110) =  $38^\circ 16'$ ; (111):( $\bar{1}10$ ) =  $77^\circ 38'$ . ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* [II] **58**, (1868) 114). GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 598). Verliert beim Liegen an der Luft W., ohne matt zu werden. Bei vorsichtigem Erhitzen bis nahe zum Schmp. entweicht nur W., beim Schmelzen, das bei beginnender Rotglut erfolgt, zugleich  $\text{MoO}_3$ . Der Rückstand löst sich nach der Digestion mit  $\text{NH}_3$  vollständig in HCl. Ll. in k. Wasser. ULLIK.

a)	ULLIK (Mittel)			b)	ULLIK (Mittel)		
MgO	40	1.39	1.40	MgO	40	2.58	2.75
$16\text{MoO}_3$	2304	79.89		$8\text{MoO}_3$	1152	74.23	
$30\text{H}_2\text{O}$	540	18.72	18.92	$20\text{H}_2\text{O}$	360	23.19	23.83
$\text{MgO}, 16\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$	2884	100.00		$\text{MgO}, 8\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$	1552	100.00	

c)  $\text{MgO}, 3\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt eine wss. Lsg. von f) mit überschüssiger Essigsäure und läßt freiwillig verdunsten, wäscht mit k. W. und preßt zwischen Papier. — Warzen von äußerst feinen seidenglänzenden Nadeln. Wl. in k., sl. in h. Wasser. ULLIK.

	ULLIK (Mittel)		
MgO	40	6.13	6.42
$3\text{MoO}_3$	432	66.26	
$10\text{H}_2\text{O}$	180	27.61	27.74
$\text{MgO}, 3\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	652	100.00	

d)  $3\text{MgO}, 7\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt die Lsg. von f) mit der ber. Menge  $\text{HNO}_3$  und läßt freiwillig verdunsten. — Kleine, dicke, tafelförmige, schiefe Prismen, gern zu Drusen vereinigt, durchsichtig und glasglänzend, luftbeständig. Verliert bei Rotglut das W., ohne daß sich  $\text{MoO}_3$  verflüchtigt. Das entwässerte Salz löst sich beim Behandeln mit w.  $\text{NH}_3$  und dann mit  $\text{HCl}$ . Ziemlich ll. in k., noch leichter in h. Wasser. ULLIK.

			ULLIK (Mittel)
	3MgO	120	8.07
	7MoO <sub>3</sub>	1008	67.74
	20H <sub>2</sub> O	360	24.19
<hr/>			
	3MgO, 7MoO <sub>3</sub> , 20H <sub>2</sub> O	1488	100.00

e) *Magnesiumdimolybdat*. — Von PÉCHARD [vgl. D.] erwähnt.

f)  $\text{MgMoO}_4$ . — Das Pentahydrat bildet sich nur oberhalb  $30^\circ$ , das Heptahydrat unterhalb  $30^\circ$ . WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. miner.* **12**, 60; *Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 500).

α) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man kocht Molybdänsäure mit  $\text{MgO}$  und W., filtriert, dampft ein und läßt erkalten. STRUVE (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, (1853) 145). — Deutliche Kristalle. STRUVE. Oft mehrere mm lange, sehr glänzende, durchsichtige, wahrscheinlich monokline Prismen. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, (1867) 238). Triklin.  $a : b : c = 0.5264 : 1 : 0.5732$ .  $\alpha = 81^\circ 8'$ ;  $\beta = 107^\circ 28'$ ;  $\gamma = 99^\circ 17'$ . Tafelige Kristalle nach  $c\{001\}$ , mit  $\mu\{110\}$ ,  $b\{010\}$ , kleiner:  $a\{100\}$ ,  $\tau\{021\}$ ,  $\sigma\{11\bar{1}\}$ ,  $\chi\{2\bar{2}1\}$ . (100) : (010) =  $81^\circ 59'$ ; (010) : (110) =  $68^\circ 50'$ ; (010) : (001) =  $96^\circ 10'$ ; (001) : (021) =  $44^\circ 30'$ ; (100) : (001) =  $73^\circ 37'$ ; (001) : (110) =  $71^\circ 30'$ ; (021) : (110) =  $62^\circ 18'$ ; (001) : (111) =  $59^\circ 10'$ ; (001) : (221) =  $78^\circ 44'$ ; (110) : (111) =  $72^\circ 25'$ . Zwillinge nach einer auf  $\tau$  senkrechten Ebene. D. 2.208. WYROUBOFF. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 415). Verwittert nach STRUVE, nicht nach DELAFONTAINE. Verliert bei  $100^\circ$   $20.01\%$  (für 3 Mol. ber. 19.71), beim Glühen sämtliches Wasser. STRUVE. DELAFONTAINE. Verliert 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $120^\circ$ , den Rest gegen Rotglut. WYROUBOFF. Schmilzt beim Glühen. STRUVE. DELAFONTAINE. Von gewöhnlichem Geschmack der Magnesiumsalze. Ll. in k. W., mehr noch in h. Wasser. DELAFONTAINE.

β) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man läßt die nach α) erhaltene Lsg. freiwillig verdunsten. DELAFONTAINE. ULLIK (*Ann.* **144**, (1867) 212). — Dünne, durchsichtige, DELAFONTAINE, glasglänzende, zu Drusen vereinigte Prismen, dem klein kristallisierten Magnesiumsulfat sehr ähnlich. ULLIK. Verwittert sehr leicht an der Luft und wird undurchsichtig. DELAFONTAINE. ULLIK. Im verschlossenen Gefäß wird es bald feucht, und die Kristalle sintern zu einer unansehnlichen M. zusammen. Verliert beim Glühen  $\text{H}_2\text{O}$  völlig ohne zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich das wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Wärmeentwicklung in W. wieder auf. Ll. in k. und h. Wasser. ULLIK. — S. a. bei α).

α)		STRUVE		DELAFONTAINE	β)		ULLIK (Mittel)
MgO	40	14.60		14.84	MgO	40	12.90
MoO <sub>3</sub>	144	52.55			MoO <sub>3</sub>	144	46.45
5H <sub>2</sub> O	90	32.85	32.48	32.78	7H <sub>2</sub> O	126	40.65
<hr/>					<hr/>		
MgMoO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	274	100.00			MgMoO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	310	100.00

D. *Magnesiumpermoxybdat*.  $\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Eine Lsg. von Magnesiumdimolybdat in  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird in trockener Luftleere bis zum Sirup konzentriert. — Um einen Mittelpunkt gruppierte Nadeln. Verwitternd. Gegen  $70^\circ$  entsteht eine wss. Schmelze, gegen  $200^\circ$  entweicht O und  $\text{H}_2\text{O}$ ; es bleibt ein Rückstand von Magnesiumdimolybdat, der über  $200^\circ$  schmilzt.

Sl. in W.; wl. in A., der es aus wss. Lsg. fällt. PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, (1893) 537).

PÉCHARD				
MgO	40	7.64	7.82	7.4
2MoO <sub>3</sub>	288	54.96	55.04	
O	16	3.05	3.17	2.98
10H <sub>2</sub> O	180	34.35	34.01	35.04
Mg(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 10H <sub>2</sub> O	524	100.00	100.04	

E. *Ammoniummagnesiummolybdat.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, MgO, 2MoO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — 1. Man dampft das Gemisch gleicher Mol. MgMoO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade ab oder läßt freiwillig verdunsten. — 2. Man fällt aus MgMoO<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub> Magnesiumhydroxyd, filtriert und läßt das Filtrat kristallisieren. — Größere Kristalle als das Kaliumdoppelsalz, die häufiger einzeln auftreten. ULLIK (*Ann.* 144, (1867) 344). Wahrscheinlich rhombisch; a : b : c = 0.851 : 1 : 0.436. Anscheinend rhombische Bipyramiden von o{111} mit b{010}, a{100} und n{210}. Die starke Krümmung der meisten Flächen läßt keine eindeutige Messung zu. (111) : (11̄1) = \*42°24'; (111) : (11̄1) = \*50°17'; (111) : (11̄1) = 67°49'; (111) : (210) = \*57°49'; (210) : (21̄0) = 46°6'. Vollkommen spaltbar nach b, weniger nach a. ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* [III] 58, (1868) 115). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 505). Verliert bei schwachem Glühen das W. und NH<sub>3</sub>. Der Rückstand ist nach der Behandlung mit h. NH<sub>3</sub> l. in HCl. Ll. in Wasser. ULLIK.

ULLIK (Mittel)			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	52	12.50	12.58
MgO	40	9.62	9.92
2MoO <sub>3</sub>	288	69.23	
2H <sub>2</sub> O	36	8.65	8.93
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, MgO, 2MoO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O	416	100.00	

F. *Magnesium, Molybdän und Schwefel.* a) *Magnesiumsulfomolybdate.* α) MgS, 3MoS<sub>3</sub>. — Man kocht MoS<sub>3</sub> mit wss. Mg(SH)<sub>2</sub>. — Das Filtrat läßt beim Erkalten eine dunkelbraune pulvrige Verb. von Magnesiumsulfid mit mehr als 1 Mol. MoS<sub>3</sub> fallen, während die Mutterlauge zu einem dunkelroten Firnis austrocknet, welcher beide Metallsulfide zu gleichen Mol. enthält. BERZELIUS.

β) MgS, MoS<sub>4</sub>. — Durch Doppel-Zers.; roter, in W. unl. Nd. BERZELIUS.

b) *Mischkristalle mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, MgO, MoO<sub>3</sub> und SO<sub>3</sub>.* — Vermischt man die Lsgg. von MgMoO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder von MgSO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, oder behandelt man ein Gemenge von Molybdänsäure und von MgSO<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub>, so werden Kristalle erhalten, in denen SO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> als isomorphe Säuren einander nach wechselnden Mengen vertreten. Bei freiwilligem Verdunsten oder beim Einengen und Erkaltenlassen ist der Gehalt an MoO<sub>3</sub> klein, beim Vermischen h. konz. Lsgg. und Abkühlen oder bei Anwendung von viel überschüssigem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> und freiwilligem Verdunsten ist er größer. Die molybdänsäurearmen Prodd. sind luftbeständig, die molybdänsäurereicheren zers. sich an der Luft unter Verlust von W. und NH<sub>3</sub> ziemlich schnell, wahrscheinlich indem sie teilweise in das leicht kristallisierbare (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> übergehen. ULLIK. — Diese Mischungen sind, obwohl die reine Molybdänverbindung nicht dargestellt ist, unzweifelhaft mit dem monoklinen Ammoniummagnesiumsulfat isomorph. α) Mischung mit 38.56% Mo und 16.46% SO<sub>3</sub>, dargestellt durch freiwilliges Verdunstenlassen einer 1 Mol. MgMoO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Lsg. Kurze Prismen von c{001} und r{201} mit b{010}; klein q{011}, p{110}. β) Mischung mit 9.37% MoO<sub>3</sub> und 37.39% SO<sub>3</sub>, dargestellt durch freiwilliges Verdunstenlassen einer bis zur Salzausscheidung eingedampften Lsg. von MgSO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Tafeln nach c{001} mit r{201}, q{011}; klein p{110}, o{111}. γ) Mischung mit 3.43% MoO<sub>3</sub> und 41.79% SO<sub>3</sub>, dargestellt aus der anfänglichen Lsg. von β). Beim Eindampfen große Kristalle der Kombination c{001}, r{201}, q{001}, p{110}, o{111}.

	α)	β)	γ)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
(110) : (110) =	73° 0'			70° 32'
(011) : (001) =	25° 55'	24° 46'	24° 34'	25° 11'
(201) : (001) =	63° 46'	64° 26'	64° 40'	64° 25'
(110) : (001) =		75° 44'	75° 46'	76° 07'
(111) : (001) =		44° 34'	44° 41'	44° 31'

ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* [II] **58**, (1868) 118). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 551).

G. *Magnesiummolybdäoxybromid*. MgBr<sub>2</sub>·MoOBr<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O. *Bzw. Magnesiumpentabrommolybdinit*. MoBr<sub>3</sub>( $\frac{\text{Br}_2 \cdot \text{Mg}^{1/2}}{\text{OMg}^{1/2}}$ )<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O. — Aus stark bromwasserstoffsäuren Lsgg. von 1 Mol. MgBr<sub>2</sub> und 2 Mol. MoO<sub>3</sub>. S. bei Tetrabrommolybdäniger Säure, S. 948. — Olivengrüne oktaedrische Kristalle oder sechsseitige Säulen mit aufgesetzter Pyramide. Sehr hygroskopisch. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

H. *Magnesiummolybdat*. MgO·2MoO<sub>3</sub>·J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·6H<sub>2</sub>O. — Einer sd. wss. Lsg. von 1 Mol. Mg(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden nach und nach 2 Mol. MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (fein gepulvert) zugefügt und das Ganze abgekühlt. — Prismatische, auf das polarisierte Licht stark einwirkende Kristalle, wl. in Wasser. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

WEINLAND u. KNÖLL					
G)	Berechnet		Gefunden		H)
Mg	3.67	3.7	3.8		MgO
Mo	14.50	14.6	14.6		MoO <sub>3</sub>
Br	60.36	59.5	60.0		J
					O
					H <sub>2</sub> O
					MgO·2MoO <sub>3</sub> ·J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·6H <sub>2</sub> O
					100.00
					CHRÉTIEN
					5.20
					37.4
					43.38
					10.21
					43.4
					13.99
					100.06

J. *Magnesiummolybdäntartrat*. MgMoO<sub>3</sub>·H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O. — Darst. analog dem Kaliumsalz (S. 993). — Weiß, amorph. Über Messung der Drehung s. das Original. ROSENHEIM u. ITZIG (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802). Vgl. a. GERNEZ (*Compt. rend.* **108**, (1889) 942).

ROSENHEIM u. ITZIG			
	Lufttrocken	Berechnet	Gefunden
	MgO	9.85	9.43 9.69
	MoO <sub>3</sub>	35.47	36.02 35.70

K. *Kaliummagnesiummolybdat*. K<sub>2</sub>O·MgO·2MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei E). — Kleine, lebhaft glasglänzende, zu Krusten vereinigte, luftbeständige Kristalle. Verliert durch mäßiges Erhitzen das W., schmilzt bei schwacher Rotglut zur klaren farblosen Fl. und erstarrt beim Erkalten weiß und kristallinisch zu einer vollständig in W. l. Masse. Ziemlich langsam l. in k., l. in h. Wasser. — Gef. (Mittel) 20.91% K<sub>2</sub>O, 9.21 MgO, 8.23 H<sub>2</sub>O (ber. 20.56, 8.73, 7.86). ULLIK (*Ann.* **144**, (1867) 343).

### Molybdän und Beryllium.

A. *Berylliummolybdate*. a) BeO·2MoO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(?). — Beim Zusammenschmelzen von gleichen Mol. BeO und MoO<sub>3</sub> wird unter Entweichen von MoO<sub>3</sub> eine weißgelbe, kompakte, nur teilweise in W. l. M. erhalten. Die Lsg. hinterläßt neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur einen glasartigen Rückstand, bei freiwilligem Verdunsten aber kleine ll. Kristalle. ATTERBERG.

b) BeMoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Aus Be(OH)<sub>2</sub> und Paramolybdaten konnten keine komplexen Verb. erhalten werden (während bei analoger Behandlung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe(OH)<sub>3</sub> solche entstehen). Isolierbar war nur kristallisierendes b). ROSENHEIM u. WOGÉ (*Z. anorg. Chem.* **15**, 283; *J. B.* **1897**, 787).

	Berechnet	ROSENHEIM u. WÖGE Gefunden (Mittel)
BeO	12.20	12.88
MoO <sub>3</sub>	70.25	66.56

Über die Analysenzahlen s. im Original.

c)  $2\text{BeO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man kocht gleiche Mol.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  und  $\text{MoO}_3$  längere Zeit mit W., wobei ein sehr voluminöses, aus feinen, zusammengefilzten Nadeln bestehendes Salz entsteht. Beim Waschen geht viel a) in Lösung. — Verliert bei  $100^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei fortgesetztem Glühen geht  $\text{MoO}_3$  gänzlich fort. ATTERBERG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 12, Nr. 5, 30; *J. B.* 1873, 258).

In der Luftleere			ATTERBERG
2BeO	50.4	20.29	20.39
MoO <sub>3</sub>	144	57.97	
3H <sub>2</sub> O	54	21.74	22.91
$2\text{BeO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	248.4	100.00	

B. *Berylliumsulfomolybdate*. — Wie bei Y, nur setzt das Gemisch von  $\text{BeS}$  und  $\text{MoS}_3$  das  $\text{MoS}_3$  langsamer ab und bleibt daher längere Zeit rot gefärbt. BERZELIUS.

### Molybdän und Aluminium.

A. *Molybdänaluminium*. a) *Darstellung und Allgemeines*. — Wohl charakterisierte Verbb. sind  $\text{Mo}_4\text{Al}$ ,  $\text{MoAl}$ ,  $\text{MoAl}_2$ ,  $\text{MoAl}_3$  und  $\text{MoAl}_7$ . — Wenn man weniger als 1 kg Al (in Körnern, die durch ein 20- bis 30-Maschensieb gehen) auf  $\text{MoO}_3$  wirken läßt (Entflammung des Gemisches durch  $\text{BaO}_2 + \text{Al}$  im  $\text{MgO}$ -Tiegel), erhält man nur selten Kristallisationen; bei Anwendung von sehr feinem Al (Thermit) nur metallische Rückstände ohne Kristalle. — Gemische, die den Verhältnissen  $\text{MoAl}_5$  bis  $\text{Mo}_{15}\text{Al}$  entsprechen, geben vollkommen ausgebildete Rückstände; aus den Verhältnissen  $\text{MoAl}_4$  bis  $\text{Mo}_9\text{Al}$  erhält man prächtige lamellenförmige Kristalle von oft 1 cm Oberfläche. Häufig, besonders bei den Verhältnissen  $\text{MoAl}_2$ ,  $\text{MoAl}$ ,  $\text{Mo}_2\text{Al}$  ist der Rückstand nur durch eine Verfilzung von sehr schönen lamellenförmigen Kristallen gebildet. Oft bemerkt man auch das Vorhandensein von Zellen, die mit fadenförmigen Kristallen bekleidet sind; es konnten zur Analyse genügende Mengen davon isoliert werden. Bei Anwendung von sehr großem Überschuß an Al (besonders dem Verhältnis  $\text{MoAl}_5$  entsprechend) bilden sich auf der Oberfläche des Rückstands reichliche und sehr voluminöse Nieren, die durch Konglomerate von feinen fadenförmigen Kristallen gebildet sind. L. GUILLET (*Compt. rend.* 132, (1901) 1323). — Man pulvert den metallischen Bodensatz von den Reduktionsvers., läßt sehr verd.  $\text{HCl}$  so lange, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, einwirken, wäscht mit W., trocknet zur Verhinderung von Oxydation in  $\text{CO}_2$  und läßt dann Al im Tiegel (wie oben in Körnern 20- bis 30-Maschensieb) oder in Staub einwirken. Die Entzündung eines Staubgemisches erfolgt schon durch ein brennendes Streichholz. Die Resultate sind mit der Korngröße des Al sehr stark veränderlich. Oft nimmt man metallische Nieren, die sich auf der Oberfläche der M. bilden, wahr. Viele Rkk. lassen kristallinische Rückstände von wohl noch anderen Zuss. entstehen. Dieselbe Mischung wurde im allgemeinen aus mehreren Rkk. erhalten. Doch konnten keine Verbb. aus diesen Gemischen isoliert werden. — Von den metallischen Bodensätzen wird eine große Zahl nach sehr kurzer Zeit sehr zerbrechlich. So verändern sich alle zwischen den Grenzen  $\text{MoAl}_6$  und  $\text{MoAl}_3$  (bezüglich des Gemisches) liegenden in unfehlbaren Staub beim Aufbewahren. Einige Bodensätze erweisen sich als kristallinisch und unangreifbar durch verd.  $\text{HCl}$ , stellen also Verbb. dar. L. GUILLET (*Compt. rend.* 133, (1901) 291, 293). — W. verändert anscheinend nicht; konz. Säuren greifen an. L. GUILLET (*Compt. rend.* 132, (1901) 1323).

b) *Bestimmte Verbindungen.*  $\alpha$ )  $\text{Mo}_{20}\text{Al}$ . — Aus Mischungen mit 5 At. Mo : 1 At. Al (pulverförmiges Al). — Bodensatz von kleinen sehr gut ausgebildeten Kristallen. Entwickelt mit HCl kein Gas. L. GUILLET (*Compt. rend.* **133**, (1902) 292).

$\beta$ )  $\text{Mo}_4\text{Al}$ . — Aus Mischungen mit 2 At. Mo : 1 At. Al (pulverförmiges Al). — Vollkommen kristallinischer Bodensatz. Verd. HCl greift nicht an. L. GUILLET.

$\gamma$ )  $\text{MoAl}$ . — Als Bodensatz aus Mischungen mit 1 At. Mo : 3 At. Al. — Bisweilen in im Rückstand gebildeten Zellen gef. — Fadenförmige Kristalle. Die ganze metallische M. ist im übrigen durch ein Konglomerat von sehr großen Krystallen gebildet, die indes nicht isoliert werden können. — Gef. 22.16% Al, 77.95 Mo (ber. 21.95, 78.05). L. GUILLET (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1323; **133**, (1901) 292).

$\delta$ )  $\text{MoAl}_2$ . — Aus dem Bodensatz bei Mischungen mit 1 At. Mo : 1 At. Al (körniges Al). — Kristalle. L. GUILLET (*Compt. rend.* **133**, (1901) 292).

$\epsilon$ )  $\text{MoAl}_4$ . — 1. Durch Zusammenschmelzen von 1 T. in HFl gelöster und eingetrockneter Molybdänsäure, 2 T. Kryolith, 2 T. Kaliumnatriumchlorid und 1 T. Al bei guter Glühhitze wird ein König erhalten, dem man das überschüssige Al mit NaOH entzieht. Die Verb. bleibt als ein mkr. rhombischen Prismen bestehendes Kristallpulver zurück, das durch einen Überzug von freiem Mo schwarz erscheint und durch Übergießen mit  $\text{HNO}_3$  eisengrau wird. — Läuft beim Glühen an der Luft stahlblau an; h. HCl oder h.  $\text{HNO}_3$  lösen leicht, erstere mit dunkelbrauner Farbe. WÖHLER u. MICHEL (*Ann.* **115**, 102; *J. B.* **1860**, 131). — 2. Man mischt  $\text{MoO}_3$  und Al im Verhältnis Mo : Al = 1 : 1 At. — Lamellenförmige Kristalle. L. GUILLET (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1324).

$\zeta$ )  $\text{MoAl}_7$ . — Man wendet einen sehr großen Überschuß von Al an. — Nierenbildende Kristalle. L. GUILLET (a. a. O., 1325).

$\epsilon$ )		GUILLET		$\zeta$ )		GUILLET	
Mo	47.06	47.56	47.54	Mo	33.69	33.25	33.17
Al	52.94	52.06	53.23	Al	66.31	66.57	66.40
$\text{MoAl}_4$	100.00	99.62	100.77	$\text{MoAl}_7$	100.00	99.82	99.57

B. *Aluminiummolybdat.*  $5\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3(?)$ . — Man fällt eine Lsg. von Alaun mit  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . GENTELE (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 414). Der Nd. ist ein Gemenge von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und Aluminiummolybdat und enthält wahrscheinlich auch Kalium. STRUVE (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, (1853) 145). — Der lufttrockne Nd. ist weiß, hornartig und enthält 34.20%  $\text{H}_2\text{O}$ . Der geglühte enthält 65.24%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 34.76  $\text{MoO}_3$  (ber. 64.09 u. 35.91) und löst sich nur teilweise in HCl. Aus der Lsg. des ungeglühten Nd. fällt  $\text{NH}_3$  nur  $\frac{1}{3}$  des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Löst man ihn in  $\text{HNO}_3$  und versetzt mit  $\text{NH}_3$  im Überschuß, so löst sich der Nd. allmählich wieder auf. GENTELE.

C. *Ammoniumaluminiummolybdat.*  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . a) *Mit 19 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Durch Kochen von 100 g  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  mit 33 g Aluminiumsulfat in  $1\frac{1}{2}$  l W.; Erkaltenlassen, Umkristallisieren. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 690; *C.-B.* **1907** II, 521).

		HALL			
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.75	6.93	6.64	6.71	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.41	4.77	4.96	4.71	
$\text{MoO}_3$	74.81				
$\text{H}_2\text{O}$	14.03				
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 19\text{H}_2\text{O}$	100.00				
Glühverlust	20.78	20.99	21.22	21.12	

b) *Mit 20 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Man kocht wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , das sich unter Entw. von  $\text{NH}_3$  allmählich auflöst. Erkaltenlassen oder Eindampfen und Erkaltenlassen. — Kleine weiße glänzende quadratische Tafeln, die an der Luft sehr leicht 5.09%  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (für 7 Mol. ber. 5.37); bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  entweichen wieder 5.84%  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne daß die Kristalle dadurch an Glanz verlieren. Beim Erhitzen über der Alkohollampe entweichen  $\text{NH}_3$  und die letzten 6 Mol. Wasser. Der gelbliche Rückstand hat noch die Form der Kristalle. — Leichter als D, b) in W. löslich. STRUVE (a. a. O., 147).

	STRUVE			
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$	264	11.25	11.74	12.35
$\text{Al}_2\text{O}_3$	102.8	4.38	4.38	4.39
$12\text{MoO}_3$	1728	73.63		72.41
$14\text{H}_2\text{O}$	252	10.74	10.93	
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$	2346.8	100.00		

D. *Kaliumaluminiummolybdate*. a)  $2\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Erhitzen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$  auf  $150^\circ$  in geschlossenem Rohr. — Kristallisiert leicht, durch Kristallisation zu reinigen. PARMENTIER (*Compt. rend.* **94**, 1713; *C.-B.* **1882**, 619).

b)  $3\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man kocht frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  viele Stunden mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$  unter Ersatz des verdampfenden W., bis eine Probe der Lsg. beim Erkalten Kristalle gibt, filtriert kochend und läßt sogleich oder nach dem Einengen erkalten. — 2. Einfacher fällt man eine Alaunlösung mit einem normalen Molybdat (z. B. mit  $\text{MgMoO}_4$ ), wäscht den voluminösen Nd. (vgl. B.) gut aus und kocht wie oben mit Kaliumtrimolybdat. STRUVE. — 3. Analog dem Chromsalz (s. S. 1041) durch  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder Kaliumaluminiumalaun. HALL. — Bei schnellem Erkalten kleine weiße ganz platte vierseitige Tafeln, bei langsamem deutliche Würfel, durch Aneinanderhäufung quadratischer Tafeln entstehend. Luftbeständig. Verliert bei  $100^\circ$   $4.45\%$   $\text{H}_2\text{O}$  (für 6 Mol. ber. 4.37). Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten gelblich kristallinisch und ist jetzt in W. und selbst in Säuren swl. 1 T. der Verb. löst sich bei  $17^\circ$  in 40.67 T. W. Läßt sich unverändert umkristallisieren. STRUVE.

	Ber. von			
	HALL	STRUVE	HALL	
$\text{K}_2\text{O}$	11.40	11.43		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.13	4.41		4.24
$\text{MoO}_3$	69.91			
$\text{H}_2\text{O}$	14.50	14.62	14.94	14.56
$3\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$	100.00			
$9\text{K}_2\text{O}$	34.20			34.28
$6\text{KCl}, \text{Al}_2\text{O}_3$	22.21			22.40

E. *Natriumaluminiummolybdat*.  $3\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$ . — Kaliumalaun wird mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  gefällt und der Nd. in der Fl. durch Zusatz von  $\text{HCl}$  gelöst. — Leichtlösliche Nadeln. Vgl.  $3\text{Na}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$  (S. 1009). Verwittert an der Luft, verliert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $7.9\%$   $\text{H}_2\text{O}$  (für 11 Mol. ber. 8.21). Schmilzt beim Glühen und erstarrt zur perlgrauen kristallinischen M., die schwer, jedoch allmählich vollständig in  $\text{HCl}$ -haltigem W. löslich ist. GENTELE (*J. prakt. Chem.* **SI**, (1860) 413).

	GENTELE		
$3\text{Na}_2\text{O}$	186	7.71	7.51
$\text{Al}_2\text{O}_3$	102.6	4.26	4.25
$12\text{MoO}_3$	1728	71.62	71.63
$22\text{H}_2\text{O}$	396	16.41	16.50
$3\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$	2412.8	100.00	99.89

F. *Baryumaluminiummolybdate*. a)  $4\text{BaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Kochen von 7 g krist.  $\text{BaCl}_2$  mit 1.5 g der Verb. D. b). HALL (a. a. O., 711).

		HALL
BaO	22.71	22.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.79	4.00
MoO <sub>3</sub>	64.15	
H <sub>2</sub> O	9.35	9.60
<hr/>		
4BaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 14H <sub>2</sub> O	100.00	
4BaCl <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.66	34.84

b) 0.85(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2.15BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 20H<sub>2</sub>O. — Aus C, a) und der äq. Menge BaCl<sub>2</sub>. — Gef. 12.79 bzw. 12.74% BaO, 4.24 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15.43 Glühverlust (ber. 12.82, 3.98, 15.87.) HALL.

### Molybdän und Titan.

A. *Titanmolybdänsäure*. TiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 22H<sub>2</sub>O. — Man versetzt wss. B) mit überschüssiger HCl, behandelt mit Ae. und verdampft die niederfallende sehr dichte äth. Lsg. langsam. — Goldgelbe Oktaeder. Schmilzt gegen 60°. Sll. in Wasser. PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 788).

	PÉCHARD				
TiO <sub>2</sub>	82	3.7	3.5	3.9	3.8
12MoO <sub>3</sub>	1728	78.3	78.2	78.5	78.5
22H <sub>2</sub> O	396	18	18.3		
<hr/>					
TiO <sub>2</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 22H <sub>2</sub> O	2206	100.0	100.0		

B. *Ammoniumtitanmolybdat*. 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 10H<sub>2</sub>O. — Zu einer konz. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> gibt man Ammoniumtitanofluorid in kleinen Anteilen, bis sich die Fl. nicht mehr tiefer gelb färbt, und dann überschüssige HCl. — Kleine gelbe Oktaeder, die auf das polarisierte Licht einwirken. Verliert beim Erhitzen H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> und hinterläßt ein Gemisch von TiO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub>. L. in W. und den Säuren, vollkommen unl. in den Ammoniumsalzen. PÉCHARD.

	PÉCHARD				
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	104	5	5.2		
TiO <sub>2</sub>	82	3.9	3.7	3.8	3.8
12MoO <sub>3</sub>	1728	82.2	83.1	82.7	
10H <sub>2</sub> O	180	8.6	8		
<hr/>					
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O	2094	100.0	100.0		

C. *Kaliumtitanmolybdat*. 2K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 16H<sub>2</sub>O. — Aus konz. w. Lsg. von B) und KCl beim Erkalten. — Gelbe Prismen. Verwittert schnell an der Luft. PÉCHARD.

	PÉCHARD			
2K <sub>2</sub> O	188	8.2	8.4	
TiO <sub>2</sub>	82	3.6	4	3.8
12MoO <sub>3</sub>	1728	75.6	75.3	75.7
16H <sub>2</sub> O	288	12.6	12.3	
<hr/>				
2K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 16H <sub>2</sub> O	2286	100.0	100.0	

## Molybdän und Silicium.

Übersicht: A. Molybdänsilicide, S. 1035. — B. Silicomolybdänsäure, S. 1036. — C. Ammoniumsilicomolybdat, S. 1036. — D. Molybdänsilicofluoride, S. 1037. — E. Silicomolybdate, S. 1037. — 1. Kaliumsilicomolybdate, S. 1037. — 2. Lithiumsilicomolybdat, S. 1038. — 3. Natriumsilicomolybdate, S. 1038. — 4. Baryumsilicomolybdat, S. 1039. — 5. Strontiumsilicomolybdat, S. 1040. — 6. Calciumsilicomolybdat, S. 1040. — 7. Magnesiumsilicomolybdat, S. 1040. — F. Molybdän, Silicium und Aluminium, S. 1040.

A. Molybdänsilicide. — S. a. WARREN (*Chem. N.* 78, (1898) 318; *C.-B.* 1899 I, 407).

a)  $\text{Mo}_2\text{Si}_3$ . — 100 g krist. Si werden mit 250 g eines Gemenges von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{MoO}_2$  (erhalten durch Glühen von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ) gemischt und im Kohlentiegel mit 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt. Die M. wird als Anode in verd. HCl getaucht gegenüber C als Kathode. Das so gereinigte Prod. wird mehrfach abwechselnd rasch mit Königswasser und KOH, dann mit HFl, endlich mit W. behandelt und im Trockenschrank getrocknet. Aus dem Kristallgemenge von Molybdänsilicid, Eisensilicid und Siliciumcarbid kann letzteres durch Schlämmen mit Kadmiumwolframat entfernt werden, das Eisensilicid kann jedoch nicht getrennt werden. Ein fast eisenfreies Prod. wird nur sehr schwer erhalten. — Verbrennt bei  $300^\circ$  in Cl zu  $\text{SiCl}_4$  und schwarzem Molybdänperchlorid unter Glühen. VIGOUROUX (*Compt. rend.* 129, (1899) 1238; *C.-B.* 1900 I, 246).

b)  $\text{MoSi}_2$ . — 1. Aus einer Schmelze mit 70 g  $\text{MoO}_3$ , 30 g  $\text{SiO}_2$ , 50 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 106 g Cu und 120 g Al (mit Kryolith als Flußmittel und Kalk zum Verlangsamenden der Rk.). — 2. Aus Molybdänit,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaC}_2$ . WATTS (*Bull. Univ. Wisconsin* Nr. 145, (1906) 255; *C.-B.* 1908 I, 598). — 3. Aus 10 g  $\text{MoO}_3$ , 90 g reinem Quarzsand, 100 g Aluminiumgrieß und 125 g Schwefelblumen. HONIGSCHMID (*Monatsh.* 28, (1907) 1017). — 4. Ein Gemisch von 90 T.  $50^\circ/_{10}$ ig. von Fe freiem Kupfersilicid und 10 T. amorphem Mo wird 1 Min. 40 Sek. mit 800 bis 900 Amp. und 50 Volt erhitzt, die stahlgraue Schmelze zerkleinert und abwechselnd mit  $10^\circ/_{10}$ ig.  $\text{HNO}_3$  und verd. NaOH behandelt; die zurückbleibenden Kristalle werden nacheinander mit verd. NaOH (1:1) und konz. HCl gekocht, auf dem Wasserbad mit konz. HFl behandelt und mit W. gewaschen. DEFACQZ (*Compt. rend.* 144, 1424; *C.-B.* 1907 II, 783).

Eisengraue Kristalle mit lebhaftem Metallglanz; vierseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die oft abgestumpft sind. HONIGSCHMID. Nach (4) hellgraue nadelförmige mkr. Oktaeder. DEFACQZ. D.<sup>o</sup> 5.88, HONIGSCHMID; 6.2, DEFACQZ; D.<sup>20-5</sup> 6.31. WATTS. Nicht magnetisch. DEFACQZ. — Bleibt an der Luft und beim Erhitzen, selbst beim Glühen in einem lebhaften O-Strom unverändert. Fl wirkt schon bei gewöhnlicher Temp. unter lebhaftem Erglühen ein; Cl gibt beim Erhitzen lange unterhalb Rotglut ( $350^\circ$  bis  $400^\circ$ , DEFACQZ) unter sich ohne weitere Wärmezufuhr fortsetzendem Erglühen krist.  $\text{MoCl}_3$ . Br (im H-Strom darüber geleitet) wirkt bei Rotglut kaum. HONIGSCHMID. Schmelzende Alkalien, Alkalikarbonate und Gemische von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sowie Alkalichlorate verwandeln schnell in ein Gemisch von Silikat und Alkalimolybdat. DEFACQZ.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wirkt bei Weißglut ein;  $\text{NaNO}_3$  zers. langsam, aber vollständig, WATTS. Schm. NaOH zers. rasch. Geschmolzenes  $\text{KHSO}_4$  reagiert selbst bei Rotglut nicht. KOH in  $10^\circ/_{10}$ ig. bis  $20^\circ/_{10}$ ig. Lsg. greift nicht an. Unl. in allen Säuren, selbst in Königswasser und HFl. Nur das Gemisch von HFl und  $\text{HNO}_3$  löst augenblicklich unter lebhafter Entw. brauner Stickoxyddämpfe. HONIGSCHMID.

Ber. von

HONIGSCHMID DEFACQZ

HONIGSCHMID

DEFACQZ

Mo 62.8 63.16 62.86 62.7 62.4 62.7 63.5 63.24 63.02

Si 37.2 36.84 35.7 35.5 36.36 36.60

$\text{MoSi}_2$  100.0 100.0 99.60 99.62

**B. Silicomolybdänsäure.**  $\text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . a) *Mit 26 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Mercurosilicomolybdat wird mit  $\text{HCl}$  behandelt. Eindampfen. Über Nachteile der Darst. s. ASCH (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 273). — Gelbe durchsichtige glänzende große Oktaederwürfel. Schm. bei  $45^\circ$  im Kristallwasser und zers. sich unter  $100^\circ$ . Sll. in W. und verd. Säuren. Überschüssige Alkalikarbonate und  $\text{NH}_3$  zersetzen unter Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ . Bildet mit Basen kristallisierbare Salze. Gibt mit  $\text{KOH}$  keinen unl. Nd. (entgegen Phosphormolybdänsäure), selbst nicht in konz. Lsgg.; dagegen wl. Ndd. mit Cäsium- und Rubidiumsalzen. Ist das empfindlichste Reagenz auf Cäsiumsalze, verwandelt das aus  $\text{CsCl}$  und  $\text{SnCl}_4$  (seitheriges Reagenz) entstehende Doppelchlorid in Cäsiumsilicomolybdat. Über andere Analogien und Verschiedenheiten gegenüber Phosphormolybdänsäure vgl. das Original. PARMENTIER (*Compt. rend.* **94**, 213; *C.-B.* **1882**, 230). Gibt mit wenig Ae. eine schwere ölige, mit mehr Ae. bzw. Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Lsg. PARMENTIER (*Compt. rend.* **104**, (1886) 686); DREHSEL (*Ber.* **20**, (1887) 1452).

b) *Mit 32 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* *Bzw.*  $2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$ . — Zur Lsg. von  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$  wird in der Kälte ein großer Überschuß von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 5) hinzugefügt und die Lsg. im Scheidetrichter mit so viel Ae. vermenget, daß nach dem Schütteln freier Ae. zurückbleibt. Es bilden sich drei Schichten: die untere ölige Schicht ist eine Lsg. der freien Säure in Ae., die mittlere das Sulfat der Base mit W. und Ae. vermenget, die obere wss. Ae. Die untere Schicht wird getrennt und mit viel W. vermenget; nach dem Verdunsten des Ae. die wss. Lsg. bei etwa  $45^\circ$  eingengt. — Prachtvolle große Kristalle. Alkalien zersetzen. Aus ber. Mengen der freien Säure und Chloriden oder Sulfaten kann man die Reihen  $2\text{R}_2\text{O}$ - und  $1.5\text{R}_2\text{O}, 0.5\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, \text{aq}$ . erhalten. Mit Anilin, Pyridin und anderen organischen Basen entstehen gelbe kristallinische Ndd. ASCH (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 273).

			ASCH	
$\text{SiO}_2$	60	2.54	2.62	2.60
$12\text{MoO}_3$	1728	73.09	73.00	73.23
$32\text{H}_2\text{O}$	576	24.37	24.38	
$\text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 32\text{H}_2\text{O}$	2364	100.00	100.00	

c) *Mit 33 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* *Bzw.*  $2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 31\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Eine verd. Lsg. des Natriumsilikomolybdats wird mit der fünffachen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und Ae. zugefügt; das sich am Boden sammelnde gelbe Öl wird mit überschüssigem W. zers. und bei  $30^\circ$  abgedampft. Die Lsg. der Kristalle wird bei  $20^\circ$  abgedampft. — 2. Man mischt die h. Lsgg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  und Natriumsilikat im Verhältnis 12 Mol.  $\text{MoO}_3$  : 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  und übersättigt mit der fünffachen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ausziehen mit Ae. usw. wie bei (1). Gelbe, oft undurchsichtige, oberflächlich verwitternde Kristalle. Einachsigt positiv, ziemlich stark doppelbrechend. Tetragonal;  $a : c = 1 : 1.007$ . Kubooktaederähnliche Kombination von  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$  und  $a\{100\}$ .  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 70^\circ 42'$ ;  $(111) : (11\bar{1}) = 70^\circ 10'$ . Isomorph mit der entsprechenden Wolframverbindung. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 130). — Gef. 2.61%  $\text{SiO}_2$ , 24.94  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 2.52, 24.93). COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, 118; *C.-B.* **1906** I, 533).

Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  bei  $35^\circ$  lieferte ein triklines Hydrat mit 15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , oder auch fast oder ganz isotrope Kubooktaeder mit 27.5 oder 28.5 Mol. Kristallwasser. COPAUX.

Durch Kochen von Natriumtrimolybdat mit Wasser und Kieselsäurehydrat gelingt es nicht, Silicomolybdate darzustellen. DELAFONTAINE.

**C. Ammoniumsilicomolybdat.**  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3$ . a) *Mit  $x$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (?).* — Durch Mischen von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  und Alkalisilikat, beide in  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die Fl. färbt sich gelb, und es entsteht ein aus kleinen Oktaedern

bestehender kristallinischer Nd. Kann durch Auflösen in W. und Fällen aus der Lsg. durch Zusatz eines Ammoniumsalzes gereinigt werden. PARMENTIER (*Compt. rend.* **92**, 1234; *C.-B.* **1881**, 444; s. a. *Compt. rend.* **94**, 213; *C.-B.* **1882**, 230). — Beim Übersättigen von Kaliumsilikat mit  $\text{HNO}_3$  und Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  entsteht eine gelbe Färbung und bei Ggw. von viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auch ein citronengelber Nd. Übersättigen mit  $\text{NH}_3$  beseitigt die gelbe Färbung; übersättigt man wieder mit  $\text{HNO}_3$ , so erscheint sie wieder. KNOP (*C.-B.* **1857**, 691 u. 861). Erwärmen auf  $60^\circ$  beschleunigt die B. des Nd. Er löst sich in  $\text{NH}_3$  erst ganz allmählich unter Abscheidung einiger Kieselsäureflocken; aber auch reichlicher Zusatz von  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  scheint  $\text{SiO}_2$  nur sehr unvollständig abzuscheiden, sodaß die filtrierte Fl. auf Zusatz von Magnesiumammoniumchlorid und  $\text{NH}_3$  einen voluminösen,  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Nd. abscheidet. RICHTER'S (*Dingl.* **199**, (1871) 183). S. auch GRUNDMANN (*Fresenius' quant. Analyse*, 6. Aufl., **1**, 405).

b) Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und  $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, 14\text{MoO}_3$ . — Glänzende gelbe Kristalle. GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, 167; *J. B.* **1895**, 714).

	GIBBS			
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104	5.24	5.22	5.23
$\text{SiO}_2$	60	3.03		3.00
$12\text{MoO}_3$	1728	87.18		
$5\text{H}_2\text{O}$	90	4.55		4.20
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	1982	100.00		

**D. Molybdänsilicofluoride.** a) *Molybdänsilicofluorid*. — Die Lsg. von  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , aq. in überschüssiger  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  trocknet an der Luft in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen entweicht die überschüssige Säure, und es bleibt eine schwarze Verb., die in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  wieder l. ist.  $\text{NH}_3$  fällt aus der Lsg. dunkelbraune Flocken, aus denen die ammoniakalische Fl. allmählich  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  auszieht, unter Zurücklassung von  $\text{SiO}_2$ . BERZELIUS.

b) *Molybdändiarydsilicofluorid*. — Die saure Lsg. gibt bei freiwilligem Verdunsten, wobei sie sich etwas bläut, eine schwarze amorphe M., aus der W. die blaue Verb. zieht, während das neutrale Salz als pechschwarzes Pulver zurückbleibt. Dieses zerfällt bei längerer Einw. des W. in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz; in Säuren löst es sich unzersetzt. Die saure Lsg. verhält sich gegen  $\text{NH}_3$  ähnlich wie a). BERZELIUS.

c) *Molybdäntrioxydsilicofluorid*. —  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  liefert mit  $\text{MoO}_3$  eine gelbliche Lsg., die beim Abdampfen einen gelben undurchsichtigen Rückstand hinterläßt, nicht vollständig (mit gelber Farbe) in W. löslich. BERZELIUS.

**E. Silicomolybdate.** — S. a. C). — 1. *Kaliumsilicomolybdate*. a)  $3\text{K}_2\text{O}, 2(\text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3), 28\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $1.5\text{K}_2\text{O}, 0.5\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 13.5\text{H}_2\text{O}$  (ASCH); *bzw.*  $\text{H}_2\text{O}, 3\text{K}_2\text{O}, 2[\text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3], 27\text{H}_2\text{O}$  (COPAU). — 1. Aus 1 Mol. der Verb. b) und 6 Mol.  $\text{HCl}$ . ASCH (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 273). — 2. Eine äquimolekulare Lsg. der Säure B) und der Verb. b) wird bei  $45^\circ$  bis  $50^\circ$  bis zum Trübwerden eingedampft, ASCH, und bis  $15^\circ$  bis  $20^\circ$  abgekühlt. COPAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, 118; *C.-B.* **1906** I, 533). — 3. Ein Mol. der Säure B) wird mit 2 Mol.  $\text{KNO}_3$  vermengt. So neben freier Säure. ASCH. — Matte, gelbe Täfelchen. ASCH. Monoklin prismatisch;  $a : b : c = 1.200 : 1 : 0.860$ .  $\beta = 102^\circ 21'$ . Sechsseitige Tafeln nach  $b\{010\}$ , mit  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $\sigma\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ . Häufig Zwillinge.  $(101) : (100) = 46^\circ 24'$ ;  $(101) : (\bar{1}01) = 70^\circ 50'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 63^\circ 50'$ ;  $(111) : (100) = 54^\circ 10'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 74^\circ 50'$ ;  $(11\bar{1}) : (111) = 84^\circ 6'$ ;  $(\bar{1}11) : (111) = 57^\circ 10'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (101) = 74^\circ 53'$ . COPAU. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 628). Nur in Ggw. eines Säureüberschusses haltbar; in Berührung mit W. verwandelt es sich, wird milchig, dann löst es sich vollkommen. COPAU. Verhalten gegen  $\text{AgNO}_3$  s. ds. Handb. V, **2**, Nachträge. ASCH.

Berechnet von

	ASCH		ASCH	COPAU
$1.5\text{K}_2\text{O}$	141	6.46	6.60	6.75
$\text{SiO}_2$	60	2.75	2.76	2.82
$12\text{MoO}_3$	1728	79.23	79.05	79.40
$14\text{H}_2\text{O}$	252	11.56	11.72	11.58
$1.5\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$	2181	100.00	100.13	100.55

Für  $\text{H}_2\text{O}$  gef. 11.53 bis 11.63%, COPAU.

b)  $2K_2O, SiO_2, 12MoO_3$ .  $\alpha$ ) *Mit x Mol. H<sub>2</sub>O (?)*. — Wie das Ammoniumsalz [s. S. 1036]. PARMENTIER (*Compt. rend.* **92**, 1234; *C.-B.* **1881**, 444; s. a. *Compt. rend.* **94**, 213; *C.-B.* **1882**, 230).

$\beta$ ) *Mit 16 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus dem Natriumsalz und der ber. Menge KCl. — Gelbe hexagonale Prismen. Verwittert an der Luft leicht und verliert bald den Glanz; ll. in W. Das elektrische Leitvermögen wächst gleichmäßig bis zu einer bestimmten Verdünnung, erst bei sehr verd. Lsgg. plötzlich schneller, noch mehr bei Erhöhung der Temp. Verhalten gegen HCl und gegen  $Na_2CO_3$  wie beim Natriumsalz. ASCH.

			ASCH (Mittel)
	$2K_2O$	188	8.30
	$SiO_2$	60	2.65
	$12MoO_3$	1728	76.32
	$16H_2O$	288	12.73
<hr/>			
	$2K_2O, SiO_2, 12MoO_3, 16H_2O$	2264	100.00
			99.71

$\gamma$ ) *Mit 18 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Bei  $40^\circ$ . Hexagonal.  $a : c = 1 : 0.6809$ . Prisma  $\{10\bar{1}0\}$  mit Pyramide  $\{10\bar{1}1\}$ .  $(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) = 36^\circ$ ,  $(10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) = 51^\circ 50'$ . Ziemlich starke negative Doppelbrechung; rechtsdrehend. COPAUX. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 633). Verwittert. Zersetzt sich allmählich. — Gef. 8.34%  $K_2O$ , 77.18  $SiO_2, 12MoO_3$ , 14.15 bis 13.84  $H_2O$  (ber. 8.17, 77.74, 14.08). COPAUX.

2. *Lithiumsilicomolybdat*.  $2Li_2O, SiO_2, 12MoO_3, 29H_2O$ . — Durch Abdampfen in der Kälte in regulären, abgeplatteten Oktaedern, einfachbrechend, verwittert etwas. Sll. in Wasser. COPAUX.

		COPAUX
	$Li_2O$	2.53
	$SiO_2$	2.54
	$MoO_3$	72.90
	$H_2O$	22.02
<hr/>		
	$2Li_2O, SiO_2, 12MoO_3, 29H_2O$	99.99
		21.96 bis 22.11

3. *Natriumsilicomolybdate*. a)  $3Na_2O, 2(SiO_2, 12MoO_3), 17H_2O$ . *Bzw.*  $1.5Na_2O, 0.5H_2O, SiO_2, 12MoO_3, 16.5H_2O$  (ASCH); *bzw.*  $H_2O, 3Na_2O, 2(12MoO_3, SiO_2), 32H_2O$  (COPAUX). — 1. Aus 1 Mol. b,  $\gamma$ ) und 6 Mol. HCl. ASCH. — 2. Beim Abkühlen einer bei  $35^\circ$  konz. Mischung gleicher Teile von b,  $\gamma$ ) und Silicomolybdänsäure. COPAUX. Analog (2) bei E, a). ASCH. — 3. Entsprechend (3) bei 1, a). ASCH. — Matte, gelbe Tafelchen. ASCH. Monoklin prismatisch;  $a : b : c = 1.341 : 1 : 0.999$ .  $\beta = 100^\circ 28'$ . Sechsstufige Tafeln nach  $b\{010\}$  mit  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{12\bar{1}\}$ .  $(101) : (100) = 46^\circ 42'$ ;  $(10\bar{1}) : (100) = 60^\circ 12'$ ;  $(111) : (1\bar{1}1) = 72^\circ 4'$ ;  $(111) : (100) = 56^\circ 19'$ ;  $(11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) = 81^\circ 53'$ ;  $(11\bar{1}) : (100) = 67^\circ 57'$ ;  $(111) : (11\bar{1}) = 78^\circ 0'$ ;  $(12\bar{1}) : (010) = 27^\circ 57'$ . Luftbeständig. COPAUX. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 629).

			ASCH
	$1.5Na_2O$	93	4.25
	$SiO_2$	60	2.74
	$12MoO_3$	1728	79.02
	$17H_2O$	306	13.99
<hr/>			
	$1.5Na_2O, SiO_2, 12MoO_3, 17H_2O$	2187	100.00
			99.98
<hr/>			
	$Na_2O$	4.27	4.14
	$SiO_2$	2.77	2.80
	$MoO_3$	79.32	78.85
	$H_2O$	13.63	13.68 bis 13.55
<hr/>			
	$3Na_2O, 2SiO_2, 24MoO_3, 33H_2O$	99.99	

b)  $2Na_2O, SiO_2, 12MoO_3$ .  $\alpha$ ) *Mit x Mol. H<sub>2</sub>O*. — Wie das Ammoniumsalz (s. S. 1036). PARMENTIER.

β) *Mit 14 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man erhitzt unter Druck bei 150° 7 bis 8 Stunden ein Gemisch von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> (12 Mol. MoO<sub>3</sub>, 1 Mol. SiO<sub>2</sub>, 2 Mol. Na<sub>2</sub>O; 100 g W. auf 50 g MoO<sub>3</sub>). Die strohgelb gewordene Fl. wird bei 40° abgedampft. — Gelbe luftbeständige Kristalle; triklin pinakoidal. a : b : c = 1.633 : 1 : 0.544. α = 90°37'; β = 94°21'; γ = 83°30'. Kurze Prismen von a{100}, m{110}, μ{110}, am Ende r{101}, γ{121}. (100) : (010) = 96°28'; (100) : (001) = 85°41'; (010) : (001) = 89°53'; (110) : (100) = \*63°13'; (110) : (100) = \*53°48'; (110) : (101) = \*79°38'; (110) : (101) = \*77°30'; (101) : (121) = \*59°4'. — Gef. 5.56% Na<sub>2</sub>O, 2.85 SiO<sub>2</sub>, 19.16 MoO<sub>3</sub>, 11.46 bis 11.52 H<sub>2</sub>O (ber. 5.73, 2.79, 79.84, 11.64). COPAUX. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 631).

γ) *Mit 21 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Eine sd. Lsg. von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O wird mit MoO<sub>3</sub> allmählich abgesättigt (die anfangs entstehende Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure verschwindet bei weiterem Eintragen von MoO<sub>3</sub> zum großen Teil wieder) und bei ungefähr 45° beinahe bis zur Sirupdicke eingedampft. — Große gelbe Kristalle, anscheinend monoklin. Molekulargröße 1912 (das Kristallwasser nicht in Betracht gezogen). Durch Umsetzung mit Chloriden (bzw. Nitraten oder Sulfaten) werden entsprechende Kieselmolybdate gewonnen. Mit organischen Basen, wie mit Anilin, Pyridin, Chinolin usw. entstehen in W. wl. gelbe Pulver. Verhalten gegen AgNO<sub>3</sub> s. bei Ag und Mo<sup>u</sup> (ds. Handb. V, 2, Nachträge); gegen HCl s. bei 1, a). Mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entsteht 4(Na<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>) neben SiO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. ASCH (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 273).

			ASCH (Mittel)
2Na <sub>2</sub> O	124	5.24	5.18
SiO <sub>2</sub>	60	2.62	2.63
12MoO <sub>3</sub>	1728	75.46	75.03
21H <sub>2</sub> O	378	16.50	16.87
<hr/>			
2Na <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 21H <sub>2</sub> O	2290	100.00	99.71

δ) *Mit 22 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Darst. wie β), aber Verdampfen bei gewöhnlicher Temp. — Triklone, wegen starker Verwitterung unmeßbare Kristalle. — Gef. 17.14 bis 17.20% H<sub>2</sub>O (ber. 17.15). COPAUX.

4. *Baryumsilicomolybdat.* 2BaO, SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 16 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Kristallisation bei 50°. — Stark glänzende luftbeständige Kristalle monoklin prismatisch. a : b : c = 1.811 : 1.554. β = 104°15'. Sechseckige Prismen von m{110} und a{100}, am Ende q{011} und c{001}. (100) : (001) = \*75°45'; (110) : (100) = \*60°20'; (011) : (100) = 82°10'; (011) : (001) = \*56°25'; (011) : (110) = 37°40'. — Gef. 12.06% H<sub>2</sub>O (ber. 12.08). COPAUX. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 637).

β) *Mit 22 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Kristallisation bei 30° bis 32°. — Trigonal. a : c = 1.2865. α = 88°4'. Tafeln nach c{111} mit r{100} und s{111}. (100) : (010) = 91°52'; (100) : (111) = 56°4'; (111) : (111) = \*110°20'; (111) : (111) = 71°24'. Einachsigen negativ, ziemlich stark doppelbrechend. Verwittert. — Gef. 12% BaO, 70.73 (SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>), 15.80 H<sub>2</sub>O, Summe 98.53 (ber. 12.31, 71.79, 15.89). COPAUX. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 644).

γ) *Mit 24 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Umsetzung des Natriumsalzes 3, b, γ). — Gelbe Kristalle. Verlieren an der Luft bald einen Teil ihres Kristallwassers und werden matt. Ll. in Wasser. ASCH.

			ASCH (Mittel)
2BaO	306	12.11	12.07
SiO <sub>2</sub>	60	2.38	2.57
12MoO <sub>3</sub>	1728	68.40	68.94
24H <sub>2</sub> O	432	17.10	16.42
<hr/>			
2BaO, SiO <sub>2</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 24H <sub>2</sub> O	2526	100.00	100.00

δ) *Mit 29 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch freiwilliges Verdunsten bei 20°. — Reguläre, abgeplattete, isotrope Oktaeder. Verwitternd. — Gef. 19.88% H<sub>2</sub>O (ber. 19.94). COPAUX.

5. *Strontiumsilicomolybdat.* 2SrO, SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 26H<sub>2</sub>O. — Durch freiwilliges Verdunsten in der Kälte oder bei 30° bis 35°. — Trigonal; a : c = 1 : 2.639. α = 56°44'. Tafeln nach c{111}, begrenzt von {100}. (100):(010) = 69°16'; (100):(111) = \*71°50'. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 2, (1908) 645). Einachsigt negativ, schwach doppelbrechend. Verwittert oberflächlich. — Gef. 8.47% SrO, 72.25 (SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>), 18.96 bis 19.17 H<sub>2</sub>O (ber. 8.41, 72.59, 19). COPAUX.

6. *Calciumsilicomolybdat.* 2CaO, SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 24 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Darst. und Eigenschaften wie bei 4, c). ASCH.

			ASCH (Mittel)
2CaO	112	4.80	5.01
SiO <sub>2</sub>	60	2.57	2.38
12MoO <sub>3</sub>	1728	74.10	74.30
24H <sub>2</sub> O	432	18.53	18.35
<hr/>			
2CaO, SiO <sub>2</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 24H <sub>2</sub> O	2332	100.00	100.04

β) *Mit 26 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Bei 20°. — Wie das Sr-Salz, aber einachsigt positiv, sehr wenig doppelbrechend. Verwittert oberflächlich. — Gef. 4.92% CaO, 75.03 (SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>), 19.83 H<sub>2</sub>O, Summe 99.78 (ber. 4.73, 75.51, 19.76). COPAUX.

γ) *Mit 31 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Bei 10°. — Reguläre abgeplattete isotrope, verwitternde Oktaeder. COPAUX.

7. *Magnesiumsilicomolybdat.* 2MgO, SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>. α) *Mit 30 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Umsetzung des Natriumsalzes (s. S. 1039). — Gelb. ASCH.

			ASCH (Mittel)
2MgO	80.6	3.35	3.45
SiO <sub>2</sub>	60	2.49	2.54
12MoO <sub>3</sub>	1728	71.74	71.41
30H <sub>2</sub> O	540	22.42	22.52
<hr/>			
2MgO, SiO <sub>2</sub> , 12MoO <sub>3</sub> , 30H <sub>2</sub> O	2408.6	100.00	99.92

β) *Mit 31 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Bei 15° oder 35°. — Gelbe einfachbrechende reguläre abgeplattete Oktaeder, sehr leicht verwitternd. Sil. — Gef. 3.71% MgO, 74.38 (SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>), 23.12 bzw. 23.19 H<sub>2</sub>O (ber. 3.32, 73.68, 23). COPAUX.

**F. Molybdän, Silicium und Aluminium.** a) *Aluminiummolybdänsilicid.* — Durch Zusammenschmelzen von 79 T. K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 50 T. Al und 14 T. 2KFl, MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> im PERROT'schen Ofen. — Gut ausgebildete Kristalle. A. J. KIESER (*Dissert., Würzburg 1905*). Vgl. MANCHOT u. KIESER (*Ann.* 337, (1904) 360).

b) *Aluminiumsilicomolybdat.* 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3(SiO<sub>2</sub>, 12MoO<sub>3</sub>), 93H<sub>2</sub>O. — Man verdunstet in Ggw. von gelöschtem Kalk die Lsg. von 3 Mol. Silicomolybdänsäure mit 4 Mol. AlCl<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp. — Bei 15° bis 35° in regulären gelben durchsichtigen isotropen abgeplatteten Oktaedern. — Gef. 2.61% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.40 SiO<sub>2</sub>, 22.76 bzw. 22.74 H<sub>2</sub>O (ber. 2.82, 2.50, 23.11). COPAUX.

c) *Natriumaluminiumsilicomolybdat.* *Bzw. Molybdätsodalith.* 4(Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O. — 6 g Kaolin, 6 g NaOH, 15 g 3Na<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub> werden mit 45 ccm W. 78 Stunden bei 195° bis 215° erhitzt. Apparatur s. Original. — Amorph. Klar l. in HCl. Diese Lsg. färbt sich durch Sn blau, mit KSCN rot; H<sub>2</sub>S fällt braunes Molybdänsulfid. THUGUTT (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 65, 113; *J. B.* 1892, 655).

		THEGERT
Na <sub>2</sub> O	17.64	17.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.02	29.30
SiO <sub>2</sub>	34.14	34.50
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	10.24	9.90
H <sub>2</sub> O	8.96	9.25
4(Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> )·Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100.00	100.53

Ein Molybdat führender *Sulfatkalinatronsodalith* entsteht beim Erhitzen von Kaolin mit KOH und Natriummolybdat. THEGERT.

## Molybdän und Chrom.

### A. Chrom, Molybdän und Sauerstoff. a) Molybdändioxydchromate.

α) *Basisch*. — Wird aus β) oder γ) durch NH<sub>3</sub> gefällt. — Graugelbe, in W. unl. Flocken. BERZELIUS.

β) *Normal*. — Die hellgelbe wss. Lsg. gibt bei freiwilligem Verdunsten weiße oder blaßgelbe Kristallschuppen oder effloreszierende Nadeln; nach völligem Trocknen weiß. BERZELIUS.

γ) *Molybdändichromate*. — Die braune wss. Lsg. trocknet zu einer braunen, nicht kristallinischen, gleichsam verwitterten M. ein; unverändert l. in Wasser. BERZELIUS.

b) *Chromimolybdat*. — Ammoniummolybdat gibt mit wss. CrCl<sub>3</sub> einen apfelgrünen Nd., MOSER, in überschüssigem Molybdat löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 6, (1826) 384). — Durch Zusammenschmelzen von CrCl<sub>3</sub> mit Natriummolybdat erhält man diese Verb. nicht. H. SCHULTZE.

c) *Chrommolybdänsäure*. α) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12MoO<sub>3</sub>·28H<sub>2</sub>O. — Ein Überschuß von HgNO<sub>3</sub> wird einer Lsg. der Verb. B) zugefügt, der Nd. durch Dekantieren gewaschen, in W. suspendiert, mit verd. HCl zers. und filtriert. Das Filtrat wird zuerst auf dem Wasserbad, dann über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Trockne gebracht. — L. in W. mit Nelkenfarbe. — Gef. 6.14% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20.50 H<sub>2</sub>O (ber. 6.38, 21.14). HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 692; *C.-B.* 1907 II, 521).

β) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Wss. CrO<sub>3</sub> löst in der Siedhitze MoO<sub>3</sub> zu einer gelben Fl., die bei Überschuß von MoO<sub>3</sub> zu einer gelben durchsichtigen Gallerte gesteht. Die filtrierte Lsg. liefert beim Abdampfen einen gelbbraunen durchsichtigen Firnis. W. zersetzt in einen sich zuerst lösenden braunen Teil und in ein blaßgelbes Pulver, das sich in mehr W. ebenfalls löst. BERZELIUS.

B. *Ammoniumchrommolybdat*. 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12MoO<sub>3</sub>·20H<sub>2</sub>O. — 1. Wie 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12MoO<sub>3</sub>·20H<sub>2</sub>O [s. 1032] dargestellt. STRUVE. — 2. Durch Kochen von Ammoniumchromalaun mit Ammoniumparamolybdat. HALL. — Kleine rosenrote quadratische Tafeln. STRUVE. Blaßrote Kristalle. HALL. Verliert bei 100° 7.66 (für 10 Mol. ber. 7.51), bei 120° noch 1.53 (für 2 Mol. ber. 1.53) % H<sub>2</sub>O. Nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> zurück. STRUVE.

	Ber. von					
	HALL	STRUVE			HALL	
3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	6.51		6.77	6.54		6.54
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.34	6.78	6.47	6.48	6.58	6.57
12MoO <sub>3</sub>	72.13	72.11				
20H <sub>2</sub> O	15.02					
3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·12MoO <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	100.00					
Glühverlust	21.53	21.45			21.39	21.37

C. *Chromisulfomolybdate*. — K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> gibt mit Chromsalzen einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen etwas grünlichen Nd. — K<sub>4</sub>MoS<sub>5</sub> fällt dunkelrot. BERZELIUS.

D. *Chromimolybdänoxybromid*. CrMo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O oder wasserfrei. [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>(?)] — In viel Alkali gelöstes Mo<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>Br<sub>4</sub> [s. S. 947] wird

durch  $K_2Cr_2O_7$  nicht verändert. Zusatz von Essigsäure oder einer anderen Säure färbt die Lsg. intensiv dunkelrot, bei noch mehr Säure fällt D) als dunkelpurpurbraunes Pulver nieder; nach dem Waschen und Trocknen harte rein schwarze Stücke. — Zers. sich heftig beim Erhitzen und zerstäubt dabei. Anscheinend ganz unl. in verd. Säuren. Konz. HCl löst in der Hitze, scheidet aber sofort einen Nd. ab, der dunkler als  $Mo_3Cl_2Br_4 \cdot 3H_2O$  [S. 949] ist; die Lsg. enthält dann  $CrCl_3$ , aber weder  $MoO_2$  noch  $MoO_3$ . — Alkalien zers. und lösen mit gelber Farbe; aus den Lsgg. scheidet wenig Säure gelbes, sich wieder lösendes  $Mo_3(OH)_2Br_4$ , mehr immer dunkler werdende Gemische von Oxydhydrat und Chromat, zuletzt nur letzteres ab. — Unl. oder wl. in Alkalichromaten. ATTERBERG.

		oder:		ATTERBERG				
						a)	b)	c)
$CrO_3$	100.5	13.21	$CrO_3$	100.5	13.87	11.85	13.48	14.78
3Mo	288	37.87	3Mo	288	39.75	39.76	40.18	40.35
4Br	320	42.08	4Br	320	44.17	41.64	43.94	43.77
$O, 2H_2O$	52	6.84	O	16	2.21			
$CrMo_3O_4Br_4 \cdot 2H_2O$	760.5	100.00	$CrMo_3O_4Br_4$	724.5	100.00			

a) war „in gelinder Wärme“, b) [und wahrscheinlich auch c)] bei  $100^\circ$  getrocknet. ATTERBERG.

E. *Kaliumchromimolybdate*. a)  $3K_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3, 20H_2O$ . — 1. Wie  $3K_2O, Al_2O_3, 12MoO_3, 20H_2O$  [S. 1033]. STRUVE. — 2. Durch Kochen einer wss. Lsg. von 75 g  $3K_2O, 7MoO_3, 4H_2O$  und einer Lsg. von 30 g Kaliumchromalaun. HALL. — Rosenrote luftbeständige Tafeln. Schm. beim Erhitzen, erstarrt beim Erkalten grünrötlich kristallinisch und ist dann swl. in W. und Säuren. Verliert bei  $100^\circ$  7.27%  $H_2O$  (für 10 Mol. ber. 7.13). Löst sich bei  $17^\circ$  in 38.51 T. W. Die Lsg. gibt mit Silbersalz einen weißen, ins Rötliche spielenden amorphen Nd., der  $MoO_3, Cr_2O_3$  und  $Ag_2O$  enthält, sich aber beim Auswaschen zersetzt. STRUVE. Wird die Verb. aus  $H_2SO_4$  enthaltenden Lsgg. kristallisiert, so wird kein kaliumärmeres Salz derselben Chrommolybdänsäure erhalten. Solange nicht mehr als 3 Mol.  $H_2SO_4$  auf 1 Mol. der Verb. vorhanden sind, tritt keine Änderung ein (nur der Kristallwassergehalt verändert sich, da sich aus der sauren Lsg. eine Verb. mit 24 Mol.  $H_2O$  ausscheidet). Bei größerem Säuregehalt wird die Ausbeute an Verb. a) geringer, und daneben scheidet sich ein sehr saures Kaliummolybdat und schließlich Kaliumchromalaun aus. Beim Kristallisieren aus wss. KOH entstehen an  $K_2O$  reichere Salze ( $7K_2O, 2Cr_2O_3, 24MoO_3, 32H_2O$  und  $4K_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3, 15H_2O$  [s. unter b) und c]). Aus Dialysierungsversuchen ergibt sich, daß sich das Salz als  $3K_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3$  in Lsg. befindet. Lsgg. von Pb, Ag, Hg, Bi, Ca, Cs, Rb und Fe geben Ndd. HALL.

	Ber. von				
	HALL	STRUVE	HALL		
$K_2O$	11.18				
$Cr_2O_3$	6.02	6.25	5.90	5.94	5.93
$MoO_3$	68.53				
$H_2O$	14.27	14.26	14.27		
$3K_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3, 20H_2O$	100.00				
$9K_2O$	33.54		33.56	33.72	
$6KCl, 2CrCl_3$	30.37		30.47		

b)  $7K_2O, 2Cr_2O_3, 24MoO_3, 32H_2O$ . — Man löst 2.5 g der Verb. a) in 150 ccm W., gibt n.KOH (1 Mol.  $K_2O$  auf 1 Mol. der Verb. a)) vorsichtig zu und verdampft auf 40 ccm. [Vgl. a. unter a).] — Gef. 6.14 bzw. 6.20%  $Cr_2O_3$ , 11.50  $H_2O$  (ber. 6.09, 11.53). HALL.

c)  $4K_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3, 15H_2O$ . — Man setzt in wss. Lsg. zu 1 Mol. der Verb. a) 2 Mol.  $K_2O$ , filtriert von einer sehr kleinen Menge  $Cr(OH)_3$  ab und verdampft. [Vgl. a. unter a).] — Gef. 6.02%  $Cr_2O_3$ , 10.64  $H_2O$  (ber. 6.01, 10.69). HALL. — Über eine Verb. mit 20 Mol.  $H_2O$  s. Original.

d)  $K_2O, Cr_2O_3, 3MoO_3$ . — Man erhitzt das Gemisch äqu. Mengen von  $K_2Cr_2O_7$  und  $MoO_3$  im Porzellantiegel erst gelinde, dann höher (O-Entwicklung) bis zur gleichförmigen Schmelze und befreit von l. Verb. durch Behandeln mit h. W. — Braunes weiches loses Pulver. HCl löst zu grüner Fl., die Chlor abgibt. — Gef. 11.47% K, 14.78 Cr, 43.45 Mo (ber. 11.51, 15.44, 42.42). BRADBURY (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 43).

F. *Baryumchromimolybdate*. a)  $4BaO, Cr_2O_3, 12MoO_3, 15H_2O$ . — Aus 7.3 g  $BaCl_2, 2H_2O$  und 2.5 g der Verb. E, a). HALL.

	HALL		
BaO	22.02	21.28	22.24
$Cr_2O_3$	5.47	5.44	5.44
$MoO_3$	62.15		
$H_2O$	10.36	10.00	10.80
$4BaO, Cr_2O_3, 12MoO_3, 15H_2O$ 100.00			

Über eine Verb. mit 18 Mol.  $H_2O$ , sowie über  $0.85K_2O, 2.15BaO, Cr_2O_3, 12MoO_3, 20H_2O$  s. Original. S. ferner auch bei  $3(NH_4)_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3, 20H_2O$ . S. 1041.

b)  $5BaO, Cr_2O_3, 12MoO_3, 16H_2O$ . — Wie bei a), außerdem noch Zusatz einer 2 Aeq.  $Ba(OH)_2$  enthaltenden Lsg. Stehenlassen des flockigen Nd. während mehrerer Tage bei  $60^\circ$  bis  $70^\circ$ . — Gef. 25.16% BaO, 5.26  $Cr_2O_3$ , 10.10  $H_2O$  (ber. 26.08, 5.18, 9.82). HALL.

c)  $(NH_4)_2O, 22BaO, Cr_2O_3, 12MoO_3, 20H_2O$ . — Durch Zusatz von  $BaCl_2$  zur Lsg. des Ammoniumchrommolybdats. HALL.

	HALL		
$(NH_4)_2O$	1.55	1.68	
BaO	12.86	12.87	12.84
$Cr_2O_3$	5.81	6.00	6.05
$MoO_3$	66.03		
$H_2O$	13.75	13.67	
$(NH_4)_2O, 22BaO, Cr_2O_3, 12MoO_3, 20H_2O$ 100.00			
Verlust beim Verbrennen	15.30	15.35	15.26

G. *Chromsilicomolybdat*.  $2Cr_2O_3, 3(SiO_2, 12MoO_3), 93H_2O$ . — Wie das Al-Salz [s. S. 1040]. — Dunkelgrün, undurchsichtig. — Gef. 4.29%  $Cr_2O_3$ , 2.73  $SiO_2$ , 22.57  $H_2O$  (ber. 4.14, 2.46, 22.79). COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] 7, 118; *C.-B.* 1906 I, 533).

### Molybdän und Wolfram.

*Molybdändioxydwolfram*. — Ammoniumwolframat gibt mit der Lsg. von  $MoO_2$  in HCl eine satt purpurrote Fl., aus der, wenn sie konz. ist, Ammoniumchlorid die rote Verb. fällt, sodaß die Fl. nur blaßrot bleibt. — Der auf dem Filter zuerst mit wss.  $NH_4Cl$ , dann mit A. von D. 0.86 gewaschene, hierauf ausgepreßte und getrocknete Nd. ist dunkelpurpurfarbig, luftbeständig und völlig l. in Wasser. Die verd. Fl. entfärbt sich an der Luft allmählich durch B. von Wolframmolybdänsäure. NaOH scheidet daraus Molybdändioxydhydrat ab.  $NH_3$  entfärbt augenblicklich und fällt nach einiger Zeit ein weißes Pulver, aus dem NaOH Molybdändioxyd abscheidet. BERZELIUS.

A. J. Kieser.

# U R A N.

## Ältere grundlegende Arbeiten.

- KLAPROTH. *Beiträge* **2**, 197; *Crell. Ann.* **1789** II, 387.  
 RICHTER. *N. Gegenst. der Chem.* **1**, 1; **9**, 36. — *Gehl.* **4**, (1804) 402.  
 BUCHHOLZ. *Beiträge* **1**, 62; *Gehl.* **4**, (1804) 17 u. 134.  
 LECANU u. SERBAT. *J. Pharm.* **9**, (1823) 141; *Schw.* **44**, (1825) 35.  
 LAUGIER. *J. Pharm.* **9**, (1823) 145; *Schw.* **44**, (1825) 40.  
 LECANU. *J. Pharm.* **11**, (1825) 279.  
 ARFVEDSON. *Pogg.* **1**, (1824) 245; *Schw.* **44**, (1825) 8.  
 BERZELIUS. *Pogg.* **1**, (1824) 359; *Schw.* **44**, (1825) 191. — *Berz. J. B.* **22**, (1843) 116.  
 BRANDE. *Quart. J. Sc.* **14**, (1823) 86; *Schw.* **44**, (1825) 1.  
 PELIGOT. *Compt. rend.* **12**, (1841) 735; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 494. — *Compt. rend.* **22**, (1846) 487; *J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 152. — *Compt. rend.* **42**, 73; *J. B.* **1856**, 585. — *J. Pharm.* **27**, (1841) 522; *Ann.* **41**, (1841) 141; *J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 442. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5; **12**, (1844) 549; **22**, (1848) 323; [4] **17**, (1869) 368; *J. B.* **1847/48**, 418; **1868**, 227.  
 EBELMEN. *Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 189; *Ann.* **43**, (1842) 286; *J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 385.  
 RAMMELSBERG. *Pogg.* **55**, (1842) 318; **56**, (1842) 125; **59**, (1843) 1. — *Berz.* **5**, (1872) 1003.  
 WERTHEIM. *J. prakt. Chem.* **29**, (1842) 207.  
 HERMANN. *Über einige Uranverbb.*, Göttingen **1861**; *J. B.* **1861**, 258.  
 DRENCKMANN. *Z. ges. Naturw.* **17**, 113; *J. B.* **1861**, 255.  
 BOLTON. *On the fluorine compounds of uranium*, Berlin **1866**; *J. B.* **1866**, 209.

Etymologische Erklärung des Namens s. bei DIERGART (*Chem. Ztg.* **23**, 103; *C.-B.* **1900** II, 416) und VON FREUDENBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, 497; *C.-B.* **1900** II, 416).

*Übersicht:* I. Geschichte, S. 1044. — II. Vorkommen, S. 1045. — III. Darstellung und Reinigung, S. 1048. — IV. Physikalische Eigenschaften, S. 1050. — V. Chemisches Verhalten, S. 1051. — VI. Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter, S. 1053. — Uran und seine Verbindungen im allgemeinen, S. 1054.

**I. Geschichte.** —  $UO_3$  wurde von KLAPROTH 1789 in der Pechblende und in dem Uran-glimmer entdeckt. Das durch Weißglühen von Uranouranioxyd mit Kohle und auf andere Weise erhaltene  $UO_2$  wurde dann lange Zeit für metallisches U, demgemäß das Uranouranioxyd für  $UO_2$  gehalten, welche Auffassung durch die Zus. der Uranylsalze wesentlich begünstigt wurde. Erst PELIGOT entdeckte 1841 O in dem bis dahin für U angesehenen Körper und stellte sauerstofffreie U-Verbb. dar. Demgemäß erteilte man den Oxyden des Urans

Uranooxyd	Uranouranioxyd	Uranioxyd
anfangs die Formeln		
U	UO	$U_2O_3$ ,
worin U = 204 (nach ARFVEDSON und BERZELIUS = 217), wenn O = 8, oder U = 408, wenn O = 16 gesetzt wird. Nach PELIGOT wurden diese Formeln ersetzt durch:		
UO	$U_3O_4$	$U_2O_3$ ,

worin  $U = 120$ , wenn  $O = 16$  gesetzt wird, indem sich das alte Uranatom als  $3UO$  ( $3 \times 136 = 408$ ) entpuppt hatte. Endlich stellte MENDELEJEFF (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 178) U in die vom Cr, Mo und W gebildete Gruppe des periodischen Systems und gelangte, indem er das Atomgewicht zu 240 verdoppelte, zu den durch ROSCOE'S Unterss. wesentlich gestützten Formeln



Die technische Darst. von Uranverbindungen ist hauptsächlich durch PATERA eingeführt. — Über die Bedeutung des U in der Geschichte der radioaktiven Stoffe s. ds. Handb. III, 2, 1. — Zur Geschichte s. a. ZIMMERMANN (*Ann.* 213, (1882) 285; 216, (1883) 22).

**II. Vorkommen. A. Allgemeines.** — Fast alle im folgenden aufgezählten Erze sind mineralogische Seltenheiten. Im Cleveit wurde zuerst neben Argon auch Helium nachgewiesen. Alle sind radiumhaltig und senden unsichtbare Strahlen aus [genauerer hierüber vgl. ds. Handb. III, 2], die lichtabhaltende Stoffe durchdringen und auf die photographische Platte einwirken. Dies ist nach BASKERVILLE ein einfaches Erkennungszeichen für uranhaltige Mineralien. Von bergwirtschaftlicher Bedeutung sind von allen Uranerzen gegenwärtig nur Uranpecherz mit seinen zahlreichen Zersetzungs-Prod., Carnotit und in geringerem Maße noch Samarskit. KATZER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 57, (1909) 313). Über die Einw. auf die photographische Platte vgl. a. AFANASSIEFF (*J. russ. phys. Ges.* 32, [Physik. Teil] 103; *C.-B.* 1900 II, 415). Über die natürlich vorkommenden Uranate: BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 29, (1884) 191). Die folgende Zusammenstellung folgt im wesentlichen den beiden zusammenfassenden Arbeiten von BASKERVILLE (*Eng. Min. J.* 87, (1909) 203) [nach dem ergänzenden Referat von KATZER] und von SZILARD (*Radium* 6, (1909) 233).

## B. Im besonderen. a) Mineralien.

### a) Eigentliche Uranmineralien:

**Annerödrit.** Kompliziert zusammengesetztes, wenn frisch und wasserfrei dem Samarskit nahestehendes Pyroniobat von U, Y, Ca, Ce usw. mit rund 16% UO. KATZER; vgl. a. SZILARD. — **Autunit** (Uranit, Kalkuranglimmer), wasserhaltiges Calciumuranylphosphat mit 55% bis 62% UO<sub>3</sub>, KATZER; 46.2% bis 50.5% Uran. SZILARD. Ähnlich dem vanadin- und manganhaltigen Fritzscheit. KATZER. Hat die Zus.: Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O [vgl. dieses]. Manchmal Fe, Ba, Si enthaltend. Rhombische Tafeln, schwefelgelb, mehr oder weniger grünlich. Fundorte: Saint-Symphorien-de-Marmagne, Autun, Chanteloube, Saint-Yriex, Limoges, Orvault, Puy-de-Dôme, Carasca, Castello de Vide, Joachimstal, Eibenstock, Falkenstein (Vogtland), Cornwall, St.-Day (England), Marvao, Wolf Island, South-Basset, Middletown (Conn.), Lac-Onega, Chesterfield (Mass.), Schuylkill, Philadelphia, Nord-Carolina, Branchville (Conn.), Arwooth, S. Dakota, Silver Reef (Utah), Tonkin, Madagaskar. SZILARD. [Vgl. a. Kupferautunit.]

**Blomstrandit.** Im wesentlichen Uranotantaloniobat. Enthält 23% UO<sub>2</sub>, KATZER; 3.5, 4.7, 22.5% Uran. SZILARD. Rhombisch oder amorph. Fundorte: Kirchspiel Evje, Möreljaer, Salterö, Urstadt, Eitland, Firkstad, Iveland, Nohl (Schweden). SZILARD. — **Bröggerit** siehe Fergusonit. — **Bröggerit** (Thoruranin), eine Art des Nasturans mit 76% bis 79% U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. KATZER. Je nach dem Fundort 56% bis 68% U. Enthält auch Th, Pb, Fe. Oktaedrisch, schwarz oder bräunlich schwarz. Fundorte: Anneröd (Gustavsgruben), Raade, Garta (Arendal), Nord-Carolina(?), Texas, Branchville Middletown. SZILARD. Vgl. a. BRÖGGER (*Bull. soc. franc. minér.* 30, (1907) 457; *C.-B.* 1908 I, 1320).

**Carnotit**, enthält  $K_2O, 2UO_3, V_2O_5, 3H_2O$  mit 62% bis 65% UO<sub>3</sub>, KATZER; 52% bis 57% U. Im allgemeinen mit viel SiO<sub>2</sub> vermengt. Gelbes, kristallinisches Pulver. Fundorte: Olari (Süd-Australien), Montrose County, Colorado. SZILARD. Vgl. auch bei b). — **Chalcolith** s. bei Torbernit. — **Cleveit**, Abart des Nasturans. Mit 66% U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. KATZER. Ein Uraninit mit 56(61)% U. Enthält ferner hauptsächlich Th und Y, und auch Ce, La, Pb. Schwarze oder bräunliche Würfel, zuweilen modifiziert durch das Dodekaeder. SZILARD. Von BLOMSTRAND als Abkömmling des hypothetischen  $3UO_2, 2UO_3 = U_3(UO_6)_2$  aufgefasst. Fundorte: Garta (Arendal), Evje (Kristiansund), Llano Co. (Texas), Marietta S. C., Villeneuve (Quebec), Johannegeorgenstadt. SZILARD. Verhalten beim Erhitzen: KOHLSCHÜTTER u. VOGDT (*Ber.* 38, 1419; *C.-B.* 1905 I, 1364). Vgl. a. HAGENBACH (*Wied. Ann.* 60, 124; *J. B.* 1897, 577). — **Coracit**, ein Calciumuranyluranat mit 59% UO<sub>3</sub>. KATZER.

**Eliasit** (auch Pittinit), identisch mit Gummit. SZILARD. Ein primäres Zers.-Prod. der Pechblende mit 61% bis 67% UO<sub>3</sub>, KATZER; 55% bis 61% U. Zus. (Pb,Ca,Ba)U<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Kristallinisch und amorph. Fast schwarz, bräunlich, gelblich oder auch rein gelb. Fundort: Joachimstal. SZILARD. — **Euxenit**, Titanoniobat von Y, Er, Ce, Th, U, mit 4% bis 12% UO<sub>2</sub>, KATZER; 5.1% bis 16.2% U je nach dem Fundorte. Rhombisch und amorph. Braunschwarz, gelblich und bräunlichrot. SZILARD. Der Euxenit von Morton mag 10% U oder mehr enthalten. WHERRY (*J. Franklin Inst.* 165, (1907) 59; *C.-B.* 1908 I, 1204). Fundorte:

Arendal, Kragerö, Hvaler bei Frederikstad, Alve (Insel Tromö), Helle, Mörjär, Röstöl, Saltero (Fertland), Svinör (Lindenes), Eitland (Lindenes), Spangereid (Lister), Hitterö, Molland (Irland), Korbuland (Irland), Jveit (Irland), Landsverk (Evje), Henderson Co. (Nord-Carolina), Greenville Co. (Nord-Carolina). SZILARD. Vgl. a. Polykras.

*Fergusonit*, identisch mit Bragit und Tyrit, ein Metaniobat von Y, U usw. mit 1% bis 8%  $UO_2$ , KATZER. Orthoniobatantalat von Y, Er, Ce, Di, La, Ca. Mit 0,4% bis 7,5% U, je nach dem Fundorte, und 1% bis 8%  $H_2O$ . Enthält ferner Er, Ce, Di, La, Ca. Tetragonal. Schwarzbraun. Fundorte: Dillingö in Vansjö (bei Mooss), Högweit, Landsverk bei Evje, Greppstöl bei Kristiansand, Risör, Tromö, Naeskile, Narstö, Askerö, Avenö, Grönland, Helle (Arendal), Tromve, Berg in Rade, Ilampemyr, Semersok (Grönland), Zno (Kaukasus), Llano County (Texas), Rakwana (Ceylon). SZILARD. — *Flutherit*, siehe Uranothallit.

*Gummit* (nach SZILARD identisch mit Pittinit). Zers.-Prod. der Pechblende mit 61% bis 75%  $UO_3$ , KATZER; 50, 55, 60, 61,5% U. Kristallinisch oder amorph. Gelborange, rötlichgelb, rötlichbraun. Fundorte: Johanngeorgenstadt, Joachimstal, Mitchell County (Nord-Carolina), SZILARD; Schlaggenwald. HOFFMANN (*Z. prakt. Geol.* **12**, 123, 172; *C.-B.* **1904 I**, 1289, 1669). In den Vereinigten Staaten. X. (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 707).

*Hatchettolith*, Uranotantalniobat mit 16%  $UO_2$ , KATZER, SZILARD. Mit 12,5% bis 13,5% U. Enthält Ca, Y, Fe usw. Gelblichbraun. Fundort: Mitchell Co. (Nord-Carolina). SZILARD.

*Johannit* (Uranvitriol). Wasserhaltiges Uranosulfat mit etwas Cu. Enthält 67%  $UO_3$ , KATZER, 56% U und 5% Cu. Monoklin. Grünlich, apfelgrün. Fundorte: Johanngeorgenstadt, Joachimstal, Middletown (Shepard). SZILARD. Vgl. a. MALLET (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **14**, (1877) 397; *C.-B.* **1878**, 7).

*Kalkuranit*. Schlaggenwald. HOFFMANN. — *Kupferautunit*.  $CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 10H_2O$ . CHURCH (*Ber.* **7**, (1874) 1653). Vgl. a. Torbernit. — *Kupferwanit*. Schlaggenwald. HOFFMANN. Vgl. a. Torbernit.

*Liebigit*. Wasserhaltiges Calciumuranylkarbonat, dem Uranothallit nahe verwandt. Enthält 38%  $UO_3$ , KATZER; 31,5% U. Zus.  $CaCO_3 \cdot (UO_2)CO_3 \cdot 20H_2O$  [vgl. dieses]. Durchscheinend, apfelgrün. Fundorte: Adrianopel, Joachimstal, Johanngeorgenstadt. SZILARD. Vgl. a. LINDACKER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **4**, (1853) 222) bei Dana (*Syst.*, 5. Ausg., 717).

*Mackintoshit*, wesentlich Uranothoriumsilikat mit 22%  $UO_2$ , KATZER; 20,1% U. SZILARD. Gilt als Muttermineral des Thorogummits. KATZER. Enthält außerdem Ce und Pb. Tetragonale Prismen, gewöhnlich in Stücken. Schwarz. Fundorte: Texas, Llano County. SZILARD. — *Medjidit*, siehe Uranochalcit und Calciumuranylsulfat.

*Naegit*. 28,27% Uran. TSUNUSHIRO WADA (*Minerals of Japan* **1904**; *Bull. soc. franç. minér.* **27**, 256; *C.-B.* **1905 I**, 763). — *Nasturan*. Uranpecherz. Vgl. dieses. — *Nivenit*. Abart des Nasturans mit 67%  $U_2O_5$ , KATZER, 58% U. Fundort: Texas. SZILARD. — *Nohlit*. Zers.-Prod. des Samarskit mit 14%  $UO_2$ , KATZER, 13,0% U. Fundorte: Nohl, Kongelf (Schweden). SZILARD. Vgl. a. MALLET.

*Phosphuranylit*. Uranylphosphat mit 71% bis 78%  $UO_3$ , KATZER, 60% bis 64% U. Enthält etwas Pb. Zus.  $(UO_2)_3(PO_4)_2$ . Mkr. Kristalle. Citronengelb. Fundorte: Flat-Rock, Mitchell Co. (Nord-Carolina), Buchanan-Grube. — *Pittinit*. Zers.-Prod. des Uranpecherzes. — *Polykras*. Niobotitanat der Yttererden mit 0,5% bis 20%  $UO_2$ , KATZER; 4,6% bis 6,9% U, je nach dem Fundort. Rhombisch. Prismatische oder tafelige Kristalle. Fundorte: Rasvag (Hitterö), Veisdal (Hitterö), Bergengangen (Landsverk, Evje), Asland (Evje), Omland, Lidet (Evje), Frikstad (Jveland), Slettåkra. SZILARD. [Vgl. a. im Original die Mischungen von Polykras mit Euxenit.] — *Priorit*.  $UO_2 \cdot UO_3$  mit 3,24%  $ThO_2$ . Fundort: Swaziland (Afrika). SZILARD. Vgl. a. BRÖGGER (*Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 457; *C.-B.* **1908 I**, 1320).

*Randit*. Calciumuranylkarbonat mit 32%  $UO_3$ , KATZER. Gelb. Fundort: Philadelphia (Penn.). SZILARD. — *Rogersit*. Identisch mit Nohlit. — *Rutherfordin*. Uranylkarbonat. Mit 69,5% U. Enthält Ca, Fe, Pb. Gelbe Kristalle. Fundort: Afrika. SZILARD.

*Samarskit* (Uranotantal, Yttrilmenit. KATZER). Kompliziert zusammengesetztes Tantalniobat von Y, Ce, U, Fe u. a. KATZER. SZILARD. Enthält 10% bis 15%  $UO_3$ , KATZER; 3% bis 14,1% Uran. SZILARD. Rhombisch, säulen- und tafelförmig; meist plattige Körner und unregelmäßige Butzen. Samtschwarz, Strich dunkelrotbraun. Von halbmattlichem fettigen Glanz. Undurchsichtig. Härte 5 bis 6, D. 5,6 bis 5,9. Enthält noch Ca, Zn, W, Zr, Th, Ge, Ru, He, Er usw. Fundorte: Douglas County (Colorado), Baltimore (Middletown Co.), Tolåsen, Aslaktaket (Anneröd), Odegårdssletten (Anneröd), Hvaler (Moss), Kragerö, Jveland (Kristiansand), Miask (Ural), Mitchell County (Nord-Carolina), Ilmensee, Rutherford Co.

(Nord-Carolina), Douglas Co. (Colorado), Quebec (Kanada). SZILARD. [Vgl. a. Vietinghoff.] — *Schröckingerit*. Calciumsulfat-Uranokarbonat. Rhombisch, grünlichgelb. Fundort: Joachimstal. SZILARD. Ziemlich ähnlich dem Uranothallit. KATZER.

*Thorianit*, Oxyd von Th, U, Zr, Pb, Fe und seltenen Erden, mit 4.1% bis 10.4% U. D. 9.3. Kristalle kubisch, schwarz. Fundort: Sabaragamuwa (Ceylon), Gampola (Ceylon). SZILARD. — *Thorogummit*. Wasserhaltiges Uranylthoriumsilikat mit 22%  $UO_3$ . KATZER. Silikat von Ba, Pb, La, Th, U mit 18.6% U und 9% bis 14%  $H_2O$ . Bräunlichgelb. Fundort: Texas (Llano Co.). SZILARD. — *Torbernit* (Chalkolith, Kupferuranit, auch Uranglimmer). Wasserhaltiges Uranylcupriphosphat mit 56% bis 62%  $UO_3$ . KATZER. Zus.  $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 2SH_2O$ , mit 47.5% bis 51% U. Enthält zuweilen As. Tetragonal, einachs. Tafelig. Kristalle. Grünlich, blaugrünlich, apfelgrün. Fundorte: Joachimstal, Johanngeorgenstadt, Eibenstock, Schneeberg, Zinnwald, Vielsam, Estremadura, Castilla, Montanchez, Colmenarejo, Torrelodones, Valencia de Alcantara, Sabugosa, Cornwall. SZILARD. In der Nähe von Amberg (Puy-de-Dôme). BOUBÉE (*Bull. soc. franç. minér.* 28, 243; C.-B. 1905 II, 1827). — *Trögerit*. Wasserhaltiges Uranylarsenat mit 64%  $UO_3$ . KATZER.  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$  mit 52.6% U. Monoklin. Citronengelb. Fundort: Neustädte, Schneeberg (Sachsen). SZILARD. Vgl. a. WINCKLER (*J. prakt. Chem.* [2] 7, 1; C.-B. 1873, 342). — *Tysonit* gleich Fergusonit. — *Tysonit*. Basisches wasserhaltiges Sulfat von U, Ca, Cu, Fe mit 60% bis 80% U. Amorph, gelb oder orange. Fundorte: Joachimstal, Sabugosa. SZILARD.

*Uraconit*. Uransulfat von unsicherer Zus. mit 66% bis 71%  $U_3O_8$ . KATZER. — *Uranin*, *Uraninit* und *Uranotemnit*, gleich Uranpecherz. — *Uranblüte*. Schlaggenwald. HOFFMANN. — *Uranmolybdate*. Ein Trimolybdat in einem Mineral der Erzlagerstätte von Stile in Kalabrien. M. SPICA (*Gazz. chim. ital.* 24 I, 97; J. B. 1894, 651). — *Uranochalcit* oder *Urangrün*. Wasserhaltiges Calciumuranyl-sulfat. Enthält 30% bis 36%  $U_3O_8$ , KATZER; 32% U, außerdem Cu und Fe. Kristallinisch, grün. Fundort: Joachimstal. SZILARD. Verwandt ist der Medjidit. — *Uranocircit*. Baryumuranylphosphat mit 57%  $UO_3$ . KATZER.  $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  [s. dieses] mit 47% U. Rhombisch. Fundort: Falkenstein (Vogtland). SZILARD. — *Uranocker*. Uraconit. SZILARD. Schlaggenwald. HOFFMANN. [Vgl. a. bei U und Ba]. — *Uranophan*. (Mit Uranotil nahe verwandt, KATZER; identisch. SZILARD.) Enthält 53% bis 67%  $UO_2$ , KATZER; 43% bis 56% U. Wahrscheinliche Zus.:  $CaO, 2UO_3, 2SiO_2, 6H_2O$ . WATSON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 13, 464; C.-B. 1902 II, 230). [S. bei Ca-U- und Ca-Al-Silikaten.] Enthält etwas Pb und Ba. Rhombisch. Gelb. Fundorte: Arendal, Neustädte, Wölsendorf, Colmenarejo (Madrid), Schneeberg, Kupferberg (Schlesien), Mitchell Co. SZILARD. In Ottawa County, Quebec, und in Mitchell County, Nord-Carolina, als Umwandlungsprod. des Gummit; bei Stone Mountain (Georgia) als Inkrustation auf Kluffflächen von Granit. Hier schwefelbis lehmgl. Im Granatgneis bei Villeneuve (Ottawa Co., Kanada). HOFFMANN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 11, 149; C. B. 1901 I, 759). — *Uranopylit*. Wasserhaltiges Calciumuranyl-sulfat mit 77%  $UO_3$ , KATZER; 64% U. Kristallinisch, gelb. Fundort: Johanngeorgenstadt. SZILARD. [Vgl. a. Zippelit.] — *Uranosphärit*. Wasserhaltiges Wismuturanat mit rund 50%  $UO_3$ . KATZER.  $(BiO)_2U_2O_7 \cdot 3H_2O$  [?] mit 42% U. Kristallinisch, orange-gelb. Fundort: Schneeberg (Sachsen). SZILARD. Vgl. a. WINCKLER, MASKELYNE u. FLIGHT (*Ber.* 5, (1872) 990). — *Uranospinit*. Calciumuranylarsenat mit 59%  $UO_3$ . KATZER.  $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ; mit 49% U. Rhombisch. Grünlich. Fundort: Schneeberg (Sachsen). SZILARD. Vgl. a. WINCKLER. — *Uranothallit* (auch Flutherit, SZILARD). Wasserhaltiges Calciumuranokarbonat mit 35% bis 37%  $UO_2$ , ziemlich ähnlich dem Schröckingerit. KATZER.  $2CaCO_3 \cdot U(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$  mit 31% bis 32% U. Rhombisch. Fundort: Joachimstal. SZILARD. — *Uranotil*. Wasserhaltiges Ca- $UO_2$ -Silikat [s. a. dieses] mit 66.75%  $UO_3$ . KATZER. — *Uranpecherz*. (Uraninit, Nasturan, Pechblende). Wesentlich  $U_3O_8$  mit etwas Bleiuranat. Enthält 75% bis 85%  $UO_2$  und  $UO_3$ , das ganz frische Erz bis 95%  $U_3O_8$ . Abarten u. Zers.-Prodd. sind: Gummit, Eliasit, Pittinit, Brögerit, Cleveit, Nivenit, Ytrogummit. KATZER. Ist reich an Pb, Ca, Fe, Bi, Mn, Mg, Cu, Si, Al, seltenen Erden,  $H_2O$  u. a. m. SZILARD. Li in Joachimstaler Pechblende, GLEDITSCH (*Compt. rend.* 145, 1148; C.-B. 1908 I, 550); Stickstoff. HILLEBRAND (*Chem. N.* 64, 221; J. B. 1891, 419). Enthält 25% bis 80% U. Reguläre Oktaeder. Selten kristallisiert. Glänzend schwarz, bräunlich-schwarz. SZILARD. Schmp. 1188° (nicht ganz zuverlässig). CUSSACK (*Proc. Ir. Acad.* [3] 4, 399; N. Jahrb. Miner. 1899 I, 196; C.-B. 1899 I, 799). Fundorte: Im Granatgneis bei Villeneuve, Ottawa Co., Kanada, HOFFMANN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 11, 149; C.-B. 1901 I, 759), in den Vereinigten Staaten (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 707), Arendal, Huggenäskenillen (Moss), Joachimstal, Johanngeorgenstadt, Przi-bram, Mitchell Co. (Nord-Carolina), Gladstonburg, Mariette (S. C.), Cornouailles (England), Colorado, Estremadura, Castilla, Sabugosa, Ueruguru-Gebirge (Ostafrika), Branchville (Conn.), Elvestäd, Skraatorp. SZILARD. Kristalle in den Glimmerbrüchen am West-Abhänge des Lukwengule im Uruguru-Gebirge (Bez. Morogoro, Deutsch-Ostafrika) sehr rein, fast nur durch PbO verunreinigt; folglich Radioaktivität 20% höher als die der

Joachimstaler Pechblende. D. 8.84. MARCKWALD (*C.-B. Miner.* 1906, 761; *C.-B.* 1907 I, 369). Vgl. a. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1885, 100); JANDA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 50, 283; *C.-B.* 1902 II, 150); STĚP u. BECKE (*Ber. Wien. Akad.* 113, (1904) 585; *N. Jahrb. Miner.* 1905 II, 350; *C.-B.* 1906 I, 390). — *Uransulfat* siehe Johannit.

*Victinghofit*. Eisenreiche Abart des Samarskits mit rund 9%  $UO_3$ . KATZER. — *Voglianit*. Ähnlich dem Zippelit mit 12%  $U_3O_8$ . KATZER. 71% U. Pistaziengrün, grünlich kugelig. Fundort: Joachimstal. SZILARD. — *Voglit*. Calciumuranocuprikarbonat mit 35% U. Rhombisch. Grünlich. Fundort: Joachimstal. SZILARD. Vgl. a. LINDACKER. — Im Kalkspat vom Utsch-Kirtan'schen Gebirgspaz (Gouv. Fergana) ein dem Voglit ähnliches Uranmineral. D. 3.35. Zus. zweifelhaft. Vielleicht  $(UO_2)Cu(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$  (ungefähr Voglit). Nach dem Behandeln mit HCl kleine gelbgrüne Schüppchen von  $U_2O_3 \cdot CuO$ , das in der Natur nicht vorkommt. ANTIPOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* 38, 38; *Z. Kryst.* 36, 175; *C.-B.* 1902 II, 151).

*Walpurgit*. Basisches Uranylwismutarsenat mit 20%  $UO_3$ . KATZER.  $(UO_2)_3Bi_{10}(OH)_{24}(AsO_4)_4$  mit 16,5% U. Triklin. Fundort: Schneeberg (Sachsen). SZILARD. Vgl. a. WINCKLER u. MASKELYNE u. FLIGHT (*Ber.* 5, (1872) 990).

*Ytrocassit*. Titanat von Y, Th und U mit 2,22% U. Gelb bis schwarz. Fundort: Burnet County (Texas). SZILARD. — *Yttrogummit*. Wahrscheinlich das Endprod. der Zers. des Cleveits, mit etwa 20%  $UO_3$ . KATZER. — *Yttrotantalit*. Tantaloniobat von Y, Ce usw., mit 0,8% bis 5%  $UO_3$ . KATZER. Enthält 0,5% bis 3,7% U und außer den genannten Elementen: Er, Fe, W, Sn. Rhombisch; schwarz bis gelb. Fundorte: Dillingö in Vandsjö, Berge in Rade, Helle (Arendal), Ytterby, Falun (Finbo u. Brodho). SZILARD.

*Zeuenerit*. Uranylcupriarsenat mit 56%  $UO_3$ , KATZER; mit 50% bis 53% U, (7,5%  $CuO$ , 15,6%  $H_2O$ ). Tetragonal. Fundorte: Zinnwald, Schneeberg, Joachimstal, Cornwall. SZILARD. Vgl. a. WINCKLER. — *Zippelit*. Basisches Uranylsulfat mit 13% bis 17%  $U_3O_8$ . KATZER. Abart des Uranopylit mit 55% bis 60% U und 8% bis 5% Cu. Gelbe, sehr feine Nadeln oder Rosetten. SZILARD. — *Zirkelit*. Enthält 1,3% U. Kubisch oktaedrisch. Fundort: São-Paulo. SZILARD.

§) *Mineralien, in denen Uran als akzessorischer Begleiter vorkommt.* — 2 *Cerit*-Mineralien kaukasischer Herkunft. 0,03% Uran. CZERNIK (*J. russ. phys. Ges.* 29, 215, 292; *C.-B.* 1897 II, 374, 674; *J. B.* 1897, 576). — *Columbit*. 0,48%  $U_3O_8$ . M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 38; *J. B.* 1897, 639). 0,2% bis 0,75% Uran. SZILARD. Vgl. a. HALL u. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* 44, 177; *C.-B.* 1905 II, 1161). — *Hjelmit*. 5%  $UO_2$ , KATZER; 0% bis 4% Uran. SZILARD. — *Kochelit*. 0,43%  $UO_3$ , KATZER; 0,36% Uran. SZILARD. — *Microolith*. 1,3% bis 1,61% Uran. SZILARD. — *Orangit*. 1% bis 10%  $UO_3$ . KATZER. — *Risörit*. 0,9% Uran. SZILARD. — *Rowlandit*. 0,3% bis 0,5% Uran. SZILARD. — *Sipyilit*. MALLET (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, (1877) 397; *C.-B.* 1878, 7). Rund 3%  $UO_2$ , KATZER; 3,26% Uran. SZILARD. — *Thorit*. 1% bis 10%  $UO_3$ . KATZER. 1,1% bis 8,7% Uran. SZILARD. — *Xenotim*. Rund 4%  $UO_3$ . KATZER. 2,9% Uran. SZILARD. — *Yttrialit*. 10% (?) Uran. SZILARD. — *Zirkon*. MOREHEAD bei VENABLE (*Chem. N.* 64, 315; *J. B.* 1891, 576).

b) *Gesteine, Bodenarten; auf der Sonne.* — Geologisches: LAUNEY (*Compt. rend.* 138, 712; *C.-B.* 1904 I, 1050). Die Asche kohlehaltiger sedimentärer Schichten enthält 2% bis 3% Uran. NORDENSKIÖLD (*Compt. rend.* 120, 859; *J. B.* 1895, 859). In den „Kolms“, d. i. den bituminösen Kohlenlinsen im kambrischen Alaunschiefer Westgötlands und Nerikes 0,06% bis 7%  $U_3O_8$ . WINCKLER (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1901, 495; *C.-B.* 1903 II, 68). H. LIBBERT fand in der Asche von bituminöser anthrazitischer Kohle 2% bis 3%  $U_3O_8$ ; OBALSKI in einem anthrazitischen Einschluß eines Pegmatitganges auf die Aschenmenge ber., sogar 35,43% Uran. KATZER. Der *Carnotit* und andere Mineralien haben sich z. B. in Utah, zusammen mit anderen Vanadinmineralien, in Pflanzenreste einschließenden Sandsteinen, am reichlichsten in der Nähe der Fossilien ausgeschieden. KATZER.

Nachweis der U-Linien von den (angenähernten) Wellenlängen 3931,0, 3943,0, 3965,8 im Sonnenspektrum. LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* 27, 279; *Compt. rend.* 86, 317; *J. B.* 1878, 185). Konnte auf der Sonne nicht sicher nachgewiesen werden. HUTCHINS u. HOLDEN (*Phil. Mag.* [5] 24, (1887) 328; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 34, (1887) 454).

III. *Darstellung und Reinigung.* a) *Aus  $UCl_4$  oder aus den Verb. von  $UCl_4$  mit Alkalichloriden.* — 1. Man bringt ein Gemenge von 75 g  $UCl_4$ , 150 g KCl und 50 g zerschnittenem Na in einen glasierten Porzellantiegel, bedeckt mit KCl, stellt den Tiegel in einen größeren Graphittiegel, füllt den Zwischenraum mit trockenem Kohlenpulver, erhitzt zum Rotglühen, wobei

Rk. erfolgt, bringt durch schnelles, starkes Feuer das Metall zum Schmelzen, läßt erkalten und trennt von der sehr harten schwarzen Schlacke durch Waschen. Luftfeuchtigkeit, welche  $\text{UCl}_4$  zers. würde, ist sorgfältig abzuhalten; das erhitzte Metall vor dem Verbrennen an der Luft zu schützen. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **17**, 368; *J. B.* **1868**, 227). Das Verf. unterscheidet sich wenig von dem früher von PELIGOT (*Compt. rend.* **42**, 73; *J. B.* **1856**, 585) angegebenen. Ein noch älteres Verf. von PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5), bei dem durch K im Platintiegel reduziert wurde, lieferte ein platinhaltiges Metall. PELIGOT (*Compt. rend.* **42**, (1856), 73). Dampf von  $\text{UCl}_4$  wird durch glühendes Al nicht zerlegt. [Vgl.  $\text{UCl}_4$ .] Kaliumuranylechlorid liefert beim Glühen mit Zn und NaCl Uranooxyd, kein Uran. HERMANN (*Uranverbh., Göttingen* **1861**, 34). — 2. Man reduziert  $\text{UCl}_4$  mit Na in NaCl-Schmelze in einem mit Schraubendeckel verschließbaren Eisengefäß. Bei Dunkelrotglut erhält man U pulverförmig, bei Weißglut geschm. in Form von silberglänzenden Kugeln. Aus dem Tiegelinhalt wird Na durch A., NaCl durch W. entfernt; das zurückbleibende U wird zur völligen Reinigung mit A. und Ae. behandelt und bei  $100^\circ$  getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ. ZIMMERMANN (*Ber.* **15**, (1882) 847; *Ann.* **216**, (1883) 14). — 3. Durch 25 Minuten langes Erhitzen eines Gemenges von 300 g  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  mit 100 g frisch geschnittenem Na im lebhaften Holzfeuer in einem sehr starken Eisenzylinder mit Schraubenverschluß. Die Rk.-Wärme ist groß genug, um die M. für einige Augenblicke auf helle Rotglut zu bringen. Die pulvrige M. wird zuerst mit  $96\frac{0}{10}\%$  A. und dann schnell mit ausgekochtem k. W. gewaschen, mit A. und Ae. getrocknet. Gehalt an U  $99.4\%$  und  $99.28\%$ ; Spuren von Alkali. Bei Anwendung von pulverisiertem Mg an Stelle des Na vollzieht sich die Rk. leicht unter Erglühen und ohne Spritzen. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 264; *Compt. rend.* **122**, (1896) 1088; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 266; *J. B.* **1896**, 606). — 4. Durch Elektrolyse des geschm.  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  mit 8 bis 10 Volt und 50 Amp. zwischen Kohlenelektroden, am besten in H. Man nimmt die Schmelze mit Eiswasser auf und wäscht schnell mit Alkohol. Mit Fe-Elektroden silberweiße Legierungen. MOISSAN.

b) Aus Uranooxyden, besonders  $\text{U}_3\text{O}_8$ . — 1. α) Durch 7 bis 8 Min. langes Erhitzen von 500 g eines Gemenges, das auf 500 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  40 g Zuckerkohle enthält, im elektrischen Ofen mit 800 Amp. und 45 Volt erhält man einen Barren von etwa 350 g. Enthält fast keine oder überhaupt keine Kohle, dagegen unter Umständen etwas Oxyd. Bei zu langem Erhitzen wird C aufgenommen bis zur B. von krist.  $\text{U}_2\text{C}_3$ . Die Reduktion verläuft in wenigen Augenblicken. Die Einw. des N wird vermieden durch Arbeiten in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre. Enthält  $0.1\%$  bis  $0.5\%$  C. Reinigung unter einer Decke von grünem  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Hierbei muß der Tiegel in einem zweiten stehen, der mit titanhaltiger Kohlenlöschke gefüllt ist. Andernfalls gelbes Metall, bedeckt mit Nitrid. MOISSAN. — β) Arbeitet man 12 Min. mit 450 Amp. und 60 Volt, so erhält man einen 200 bis 220 g schweren Köning, der C und ein wenig N enthält. MOISSAN. — γ) Viel Karbid enthaltendes U wird gewonnen durch Reduktion des rötlichen Oxydgemisches, das beim Glühen von Uranyl nitrat entsteht ( $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Es wird mit einem schwachen Überschuß von Kohlenpulver in einen Kohlentiegel gepreßt und in einem mit MgO ausgefüllten elektrischen Ofen mit 450 (250) Amp. und 60 Volt behandelt. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 347; *J. B.* **1893**, 585; *Bull. soc. chim.* **11**, 11; *J. B.* **1894**, 659). — δ) Beim Erhitzen eines Gemenges von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit Zuckerkohle durch 25 Amp. erfolgt nur mäßige Reduktion, bessere durch 100 Amp., am besten bei 50 bis 60 Volt. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 344; *C.-B.* **1901** I, 994). — 2.  $\text{U}_3\text{O}_8$  läßt sich mit Mg und Al reduzieren,  $\text{UO}_2$  leichter. Wird ein Gemenge von  $\text{UO}_2$  mit Zuckerkohle auf Rotglut erhitzt und die Rk. nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. durch eine Zündpille von Mg und  $\text{BaO}_2$  eingeleitet, so erhält man ziemlich reines U ( $96$  bis  $97\frac{0}{10}\%$ ). ALOY. Aus 30 g eines Gemisches von 1 Mol.

UO<sub>3</sub> mit 2 At. Al unter Anwendung von 20 ccm fl. Luft wie beim Wolfram [S. 709]. Die Rk. geht sehr glatt unter blendender Lichterscheinung vor sich. Sehr gute Ausbeute. STAVENHAGEN (*Ber.* **32**, (1899) 3065; *C.-B.* **1900** I, 101).

c) *Pyrophorisches Uran*. — Aus Uranamalgam bei 241° bis 242° in der Luftleere. Der in Königswasser unl. Rückstand gibt mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> den charakteristischen Nd. der U-Salze. FÉRÉE (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 622; *C.-B.* **1901** II, 175).

**IV. Physikalische Eigenschaften.** — Nach (III, a, 4) Kriställchen bis zu 1 mm Seitenlänge, sonst metallische Klumpen; nach (III, a, 3) fein verteilt. MOISSAN. Durch Reduktion von UCl<sub>4</sub> bei dunkler Rotglut erhaltenes Pulver grauschwarz. ZIMMERMANN. Reines (nach (III, a, 4) dargestelltes) U ist absolut weiß. MOISSAN. Wie Ni oder Fe [unrein?] gefärbt. PELIGOT. — Läßt sich wie Fe polieren. Ritzt nicht Glas, MOISSAN, leicht von Stahl ritzbar, hämmerbar, PELIGOT, leicht zu feilen. MOISSAN. Durch Erhitzen unter Kohle zu härten. MOISSAN. Das nach (III, b, 1, γ) dargestellte, das 5.02% bis 13.50% C enthält, ist sehr hart und hat glänzenden Bruch; gibt beim Aufwerfen auf Porzellan oder Umschütteln im Glas lebhaft leuchtende, vom Verbrennen kleiner Teilchen herrührende Funken [vgl. a. unter V, a)]. MOISSAN. Das geschm. U besitzt silberähnlichen Metallglanz, läßt sich etwas hämmern, jedoch nicht zu dünnen Platten ausschlagen, zeigt bedeutende Härte, ist aber weicher als Stahl, durch den es geritzt wird. Heftiger Schlag ruft Funken hervor. ZIMMERMANN. — D<sub>4</sub> (auf den leeren Raum bezogen) 18.685, ZIMMERMANN; 18.33, PELIGOT (früher 18.4), MENIER bei DONATH u. MAYRHOFER (*Ber.* **16**, (1883) 1592, 1594). At.-Vol. 12.84, ZIMMERMANN; spez. Vol. (=  $\frac{1}{D}$ , ber. nach D. 18.33) 0.0545.

DONATH u. MAYRHOFER. — Das Leuchtvermögen der Uranylalze [s. unter diesen] scheint eine Eigenschaft des At. U zu sein. BECQUEREL (*Compt. rend.* **114**, 459, 671; *C.-B.* **1907** I 1176, 1479).

Spez. Wärme 0.0249 (aus der spez. Wärme des U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [s. dieses], die durchschnittliche spez. Wärme des O in den starren Verb. zu 0.25 angenommen); Atomwärme 5.96 (At.-Gew. 120). DONATH (*Ber.* **12**, 742; *J. B.* **1879**, 91). Spez. Wärme im Mittel 0.0280, BLÜMCKE (*Wied. Ann.* **23**, 173; *J. B.* **1884**, 169); des geschmolzenen 0.02765, woraus unter Zugrundelegung des At.-Gew. 240 die mittlere Atomwärme 6.64 folgt. ZIMMERMANN. Zur spez. Wärme des U vgl. a. FRITZ (*Ber.* **17**, (1884) 2160) und ZIMMERMANN (*Ber.* **17**, (1884) 2739). — Schwerer schmelzbar als Pt, Cr und Mo, leichter als W und Vanadin. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 1225; *J. B.* **1893**, 202). — Siedet bei höherer Temp. als Fe, mit 700 Amp. und 110 Volt nach 5 Min.; in dieser Zeit gehen von 150 g 15 g über. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 944; *Compt. rend.* **142**, 425; *C.-B.* **1906** I, 992). Destilliert mit großer Leichtigkeit im elektrischen Ofen, MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 133; *J. B.* **1897**, 126); weit leichter als Fe; bei der Kondensation eisenfreie Kügelchen. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 607; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 266). Mit 900 Amp. und 110 Volt destillieren in 3 Min. 200 g U vollkommen. MOISSAN (1906). — Wird U im elektrischen Ofen mit 350 Amp. und 75 Volt 9 Minuten lang erhitzt, so bilden sich an einem gekühlten kupfernen Destillationsrohr kleine metallische Kügelchen, welche mit einem grauen, in Säuren unter H-Entw. ll. Pulver gemischt sind, während an der Asbestpappe, welche die Öffnung bedeckt, durch welche die U-Röhre in den Ofen geführt ist, reichliche Mengen gelber Kügelchen sind, die ihre aus Oxyd bestehende Rinde beim Pulvern im Achtmörser verlieren und metallisches Aussehen annehmen. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 1433; *J. B.* **1893**, 203). — Nach (III, b, 1, γ) dargestelltes (viel C enthaltendes) U ist nicht flüchtig. MOISSAN. Das [wie oben beschriebene] destillierte und das nach (III, a, 4) dargestellte eisenfreie U ist nicht magnetisch. MOISSAN. Atommagnetismus, untersucht in kompakter Form, für ein Grammatom im Liter.  $k \times 10^6$

= + 0.21 bei einer Magnetisierungszahl  $\alpha \times 10^6 = + 16.3$ . MEYER (*Wied. Ann.* **68**, 324; *Monatsh.* **20**, 369; *C.-B.* **1899** II, 163, 740). Passivität: MUTHMANN u. FRAUNBERGER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1904**, 201; *C.-B.* **1904** II, 973).

**V. Chemisches Verhalten.** a) *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig; verbrennt bei schwachem Erhitzen (bei 207°, WURTZ (*Dictionn.* III, 548)) mit lebhaftem weißen Lichtglanze und unter Aufschwellen zu  $U_3O_8$  [s. dieses]. Auf Papier erhitzt, entzündet es sich, bevor jenes verbrennt; in die Flamme gestreut, verbrennt es mit glänzenden Funken. PELIGOT. — Die glänzende Oberfläche des geschm. U bedeckt sich nach längerem Liegen an der Luft mit einem stahlblauen Häutchen, welches später schwarz wird und vermutlich aus  $U_2O_5$  besteht. Bei gelindem Erhitzen auf dem Pt-Blech verbrennt es unter lebhaftem Erglühen und Funken-sprühen, indem sich eine voluminöse Hülle von Uranouranioxyd bildet, welche die inneren Metallschichten vor Verbrennung und Oxydation schützt. Das durch Reduktion von  $UCl_4$  bei dunkler Rotglut erhaltene grauschwarze Pulver verbrennt beim Erhitzen an der Luft oder in O, je nach den angewandten Metallmengen schon zwischen 150° und 170° mit großem Glanz zu  $U_3O_8$ . Bläst oder streut man etwas pulvriges U in die nichtleuchtende Flamme, so bilden sich eine Unzahl weiß leuchtender Sternchen. Diese Rk. übertrifft die anderer fein verteilter Metalle an Glanz bei weitem. ZIMMERMANN. — Gießt man geschm. Uran auf Porzellan oder schüttelt man Splitter in einer Glasflasche, so entstehen infolge der Verbrennung einer geringen Menge des Metalls Funken, die um so heller sind, je kohlenstoffreicher das Uran ist. Die Erscheinung ist bei viel stärkerem Glanz analog der Verbrennung von Eisenteilchen, die sich durch einfache Reibung in der Luft entzünden. Vorschlag, aus Uran-Schmelze Feuerzeuge oder Zündhütchen herzustellen. Zu diesem Zweck vielleicht noch besser eine Legierung von Fe und U mit geringer Beimengung von Kohlenstoff. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 270; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 607). Vgl. a. BIGNON u. BULLIER (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 655). — Das im elektrischen Ofen dargestellte gibt durch Stoß mit einem harten Körper, z. B. Ritzen mit einer stählernen Feile, Funken, die explosive Gasgemische momentan entzünden können. Da diese Gemische etwa 10 Sek. auf 650°, 1 Sek. auf 1000° bis zur Entzündung erhitzt werden müssen, so muß die Temp. der Funken oberhalb 1000° liegen. Es läßt sich sowohl Leuchtgas als A. und andere leicht-entzündliche Fl., mit denen Baumwolle getränkt wurde, entzünden. Vorschlag, das U zur Fabrikation von Gaszündern zu verwenden. CHESNEAU (*Compt. rend.* **122**, 471; *J. B.* **1897**, 898). — Pyrophorisches verbrennt an der Luft unter Funken-sprühen. FÉRÉE. — In reinem O entzündet sich gepulvertes U bei 170° unter B. eines grünen, sehr dunklen Oxydes. MOISSAN.

b) *Gegen Argon und Wasser.* — Im elektrischen Ofen dargestelltes wirkt beim Erhitzen in Argon nicht auf dieses ein. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 141; *J. B.* **1896**, 439). — Zers. W. in der Kälte nicht, PELIGOT; in feiner Zerteilung langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller bei 100°. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 606; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 270).

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffverbindungen.* — Bedeckt sich bei 1000° in N mit einer gelben Schicht von Nitrid. — Pulverförmiges reagiert mit  $NH_3$  ohne Aufglühen unterhalb Rotglut unter Entw. von H und B. eines schwarzen kristallinischen Pulvers. MOISSAN. — Verbrennt in NO beim Erhitzen mit blendender Lichterscheinung zu  $U_3O_8$ . EMICH (*Monatsh.* **15**, 375; *J. B.* **1894**, 440).

d) *Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen.* — Vereinigt sich unmittelbar und unter Lichterscheinung mit S bei dessen Sdp. PELIGOT. Verbrennt beim Erhitzen im S-Dampf unter Erglühen zu schwarzem  $US_2$ . ZIMMERMANN. Gibt mit S bei  $500^\circ$  ein schwarzes Sulfid, das durch HCl langsam angegriffen wird. MOISSAN.

e) *Gegen Halogene.* — Vereinigt sich mit Cl, unter starker Entw. von Wärme und Licht, zu  $UCl_4$ . PELIGOT. Fein verteiltes, durch Elektrolyse dargestelltes U entzündet sich in Fl unter B. eines flüchtigen grünen Fluorids; Cl greift bei  $180^\circ$ , Br bei  $210^\circ$ , J bei  $260^\circ$  unter Entflammung an. Das Metall (Darst. III, a, 4) wird vollständig in die Haloide verwandelt. MOISSAN. Pulverförmiges wird in Cl bei ungefähr  $150^\circ$  unter Entw. von viel Licht und Wärme zum Teil in  $UCl_4$  übergeführt, indem sich eine geschm. Schicht dieser Verb. bildet, welche die völlige Chlorierung des U verhindert; Bromdampf verwandelt bei ungefähr  $240^\circ$  ohne Lichterscheinung teilweise in  $UBr_4$ ; Joddampf greift sehr schwierig unter B. einer kleinen Menge von  $UJ_4$  an. ZIMMERMANN.

f) *Gegen Säuren.* — Gasförmiger HCl greift unter Aufglühen bei Dunkelrotglut an unter B. eines beständigen Chlorids, das mit  $H_2O$  grüne Lsgg. gibt [vgl. Uran u. Chlor]. HJ greift bei Rotglut an. MOISSAN. — L. in verd. Säuren unter Entw. von H zu Uranosalzen, in  $HNO_3$  unter Entw. von NO zu Uranylнитrat. PELIGOT. Geschm. U wird auch in der Wärme von  $HNO_3$ , D. 1.305, nur sehr langsam angegriffen; pulvriges verwandelt sich in der Wärme unter Entw. von NO schnell in Uranylнитrat; rote rauchende  $HNO_3$  wirkt auf pulvriges schon in der Kälte heftig ein, auf das geschm. nur sehr langsam. In verd.  $H_2SO_4$ , D. 1.15, löst sich U langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Entw. von H zu Uransulfat; konz.  $H_2SO_4$ , D. 1.85, wirkt in der Wärme auf fein verteiltes unter Entw. von  $SO_2$  stark ein, während das geschm. Metall nur sehr schwierig angegriffen wird. — Starke und verd. HCl, D. 1.19, und 1.11, lösen das U schon in der Kälte auf, indem sich zunächst unter stürmischer Entw. von H eine hyazinthrote Lsg. von  $UCl_3$  bildet, welche nach und nach, schnell beim Schütteln an der Luft, eine rein grüne Farbe annimmt ( $UCl_4$ ). Essigsäure, D. 1.065, wirkt nicht merklich. ZIMMERMANN (*Ber.* 15, (1882) 847; *Ann.* 216, (1883) 17).

g) *Gegen Alkalien und Salze.* — KOH, NaOH,  $NH_3$  wirken nicht merklich. Aus Lsgg. von  $Hg(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $SnCl_2$ ,  $PtCl_4$ ,  $AuCl_3$  scheidet U schnell, größtenteils schon in der Kälte, die betreffenden Metalle ab; aus  $HgCl_2$ -Lsg. bildet sich ein Gemenge von  $HgCl$  und Hg. ZIMMERMANN.

h) *Verschiedenes.* — Überführung in den kolloiden Zustand: KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905); *C.-B.* 1908 I, 1654). — Verf. zur Peptisation des koagulierten Kolloids von Uran: KUŽEL (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* 1907 II, 1276). Näheres siehe bei Ti (Nachträge).

i) *Analysen.* — Gef. von MOISSAN:

Darst. (III, a, 4).			Darst. (III, b, 1, α).				
U	99.27	99.48	U	99.121	99.106	98.021	99.520
Unl. in $HNO_3$	0.52	0.27	C	0.168	0.601	1.356	0.005
			Schlacke	0.187	0.204	0.303	0.421
			Darst. (III, b, 1, β).				
U	86.25	89.46	U	89.10	95.70	97.60	
C	13.50	11.03		10.24	5.02	2.06	

## VI. Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter. A. Atomgewicht. — 238.5.

## Internationale Atomgewichtskommission für 1911.

PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 341; *J. B.* **1847**, 48, 418) bestimmte die aus mehrmals umkristallisiertem, bei 100° getrocknetem Uranyloxalat erhaltenen Mengen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  und fand im Mittel von 6 Verss.  $\text{U} = 240.0$  ( $\text{C} = 12$ ,  $\text{H} = 1.0025$ ,  $\text{O} = 16$ ). 7 Verss., bei denen Uranylacetat in Luft oder O erhitzt wurde, ergaben ihm  $\text{U} = 240.2$ ; der im Uranylacetat gef. C ergab bei 4 Verss.  $\text{U} = 241.0$ . Vgl. BERZELIUS (*Berz. J. B.* **27**, (1848) 89). EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 194) glühte trockenes Uranyloxalat in H und fand aus dem Verhältnis zwischen angewandtem Salz und erhaltenem  $\text{UO}_2$  im Mittel von 8 Verss.  $\text{U} = 237.7$  ( $\text{C} = 12$ ,  $\text{H} = 1.0025$ ,  $\text{O} = 16$ ; auf die Luftleere reduziert). Bei 5 Verss. wurde  $\text{UO}_2$  durch Erhitzen in Luft oder O in  $\text{U}_3\text{O}_8$  verwandelt, woraus sich im Mittel und unter denselben Bedingungen  $\text{U} = 237.3$  ergab. PELIGOT fand jedoch später, daß das Oxalat, welches EBELMEN als rein betrachtet hatte, erst durch wiederholtes Umkristallisieren von anhängender Oxalsäure befreit werden kann, sodaß EBELMEN eine zu niedrige Zahl erhalten mußte. In der Tat gibt das Verhältnis zwischen  $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$ , welches von diesem Fehler nicht berührt wird, bei EBELMENS Verss.  $\text{U} = 240.4$  (auf die Leere reduziert und für  $\text{O} = 16$ ). S. M. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., II, 2, 374). Aus dem beim Glühen des Natriumuranylacetats an der Luft erhaltenen Natriumuranat fand WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1842) 213) im Mittel von 3 Verss.  $\text{U} = 239.1$  ( $\text{O} = 16$ ,  $\text{C} = 12$ ,  $\text{H} = 1.0025$ ,  $\text{Na} = 23.0435$ ). Ältere Best. nach weniger zuverlässigen Methoden sind von SCHÖNBERG (*Dissert., de conjunct. chem. ejusque ratione*, Upsala **1813**, 18; *Schw.* **15**, (1815) 285). BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1823**, 155), ARFVEDSON (*das.* **1822**, 411; *Schw.* **44**, (1825) 1), MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 497), PELIGOT (*Compt. rend.* **12**, (1841) 735; *Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5) und RAMMELSBURG (*Pogg.* **55**, (1842) 318; **56**, (1842) 91; **59**, (1843) 1) ausgeführt. — Für das At.-Gew. 120 spricht die Einfachheit der chem. Formeln:  $\text{UO}$ ,  $\text{U}_2\text{O}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_3$ , statt deren bei  $\text{U} = 180$  die Formeln  $\text{U}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_4\text{O}_9$  treten müßten. DONATH (*Ber.* **12**, 742; *J. B.* **1879**, 91). — Ber. 238.482 ( $\text{H} = 1$ ) oder 239.030 ( $\text{O} = 16$ ). CLARKE (*Am. Chem. J.* **3**, (1880) 273). Aus den Dampfdrücken des  $\text{UCl}_4$  und  $\text{UBr}_4$  ergibt sich  $\text{U} = 240$  ( $\text{UCl}_4$ : DD. gef. 13.33 (Mittel), ber. 13.21;  $\text{UBr}_4$ : DD. gef. 19.46 (Mittel), ber. 19.36). ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 1935; *Ann.* **216**, (1883) 7). Best. des At.-Gew. aus der Übersäure ergab 239.02, abgerundet 239: Best. mittels Natriumuranylacetat. Aus dem Nachlaß ZIMMERMANN'S mitgeteilt von ALIBEGOFF u. KRÜSS (*Ann.* **232**, (1885) 273; *J. B.* **1886**, 436). 239.6. CLARKE (*Chem. N.* **63**, 77; *J. B.* **1891**, 79). Im Mittel:  $\text{U} = 239.4$ . ALOY (*Compt. rend.* **132**, (1901) 551; *Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, (1901) 412; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 269; *J. B.* **1901**, 491; *C. B.* **1902** I, 1046). — Vorschlag zu einer Best. des At.-Gew.: ROSSI (*Beiträge zur Kenntnis des vierwertigen Urans*, *Dissert.*, München 1902). — Neue Best.-Methode: RICHARDS u. MERIGOLD (*Chem. N.* **85**, 177, 207, 217 u. 229; *Z. anorg. Chem.* **31**, 235; *C. B.* **1902** I, 1152, 1268, 1348 u. 1396; II, 250). Vgl. a. MILLS (*Phil. Mag.* [5] **18**, (1884) 393).

B. Wertigkeit. — Uran ist drei-, vier-, fünf- und sechswertig, wenn das At.-Gew. aus den von MENDELEJEFF (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 178) und ROSCOE (*Ber.* **7**, (1874) 1131) hervorgehobenen Gründen = etwa 240 gesetzt wird. S. RAMMELSBURG (*Ber.* **5**, (1872) 1003). —  $\text{UX}_2$  ist die niedrigste,  $\text{UX}_6$  die höchste Verb.-Form. Repräsentanten dieser Grenzformen sind  $\text{US}$  und  $\text{UO}_4$ . Außerdem kennt man Verbb., in denen das Uran vier-, fünf- und sechswertig auftritt; siebenwertig ist es nicht bekannt, und als dreiwertig kann es nur angenommen werden, wenn dem Urantrichlorid von PELIGOT und dem Urantribromid von ALIBEGOFF die Formeln  $\text{UCl}_3$  und  $\text{UBr}_3$ , nicht  $\text{U}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{U}_2\text{Br}_6$  zukommen. Durch die Darst. des  $\text{US}$  ist eine weitere Analogie mit Cr, Mo und W, von denen die Verbindungsform  $\text{RX}_2$  schon bekannt war, konstatiert worden. [Weiteres im Original.] ALIBEGOFF (*Ann.* **233**, 117; *J. B.* **1886**, 438).

C. Charakter. — Stellung im periodischen System: MENDELEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 517; *Ber.* **14**, (1881) 2821); OCHSNER DE CONINGK (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **5**, (1902) 377; *C. B.* **1903** I, 375); LOSANITSCH (*Serb. Akad. Wissensch.*, Juli 1906; *C. B.* **1906** II, 843). — Vergleichende Zusammenstellung von U mit Cr, Mo und W: v. d. PFORTEN (*Ann.* **222**, (1883) 137). Über die vollkommene Analogie zwischen U und Mo: MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108). Vergleich der verschiedenen Oxydationsstufen von Cr, Mo, W, U: ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 327). Die Beständigkeit der Sulfide nimmt von  $\text{ZrS}$  durch  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{MnS}$  und  $\text{FeS}$  ab und äußert sich am schwächsten in den Verbb. des U mit S. U kann als Bindeglied angesehen werden zwischen den Metallen, die durch Ammoniumsulfid als Sulfide, und denjenigen, die dadurch als Hydroxyde gefällt werden. [Vgl. die Uranyl-sulfide.] ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 204).

## Uran und seine Verbindungen im allgemeinen.

**I. Optische Eigenschaften des Urans und seiner Verbindungen.** — Über die sehr charakteristischen Analogien in den Farben der Verbb. des Cr, Mo, W und U: MENDELEJEFF (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 184).

Die *Emissionsspektren* von Uransalzen zeigen bei gewöhnlicher Temp. breite diffuse Banden, die sich bei der Temp. der fl. Luft in viel feinere und zahlreichere Bandengruppen umwandeln. Die Schärfe der Banden bei der tiefen Temp. hat den Nachweis ermöglicht, daß das von verschiedenen Schwingungen ausgesandte Licht nach verschiedenen Seiten polarisiert ist. Das Leuchtvermögen scheint eine Eigenschaft des Atoms U zu sein. Die Phosphorenspektren erleiden die gleiche Veränderung. Der gleiche Einfluß der Abkühlung auf alle Banden deutet auf deren gemeinsamen Ursprung. BECQUEREL (*Compt. rend.* 144, 459, 671; *C.-B.* 1907 I, 1176, 1479). — Über die verschiedenen *Absorptionsspektren* von  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in festem Zustande, in wss. und alkoh. Lsg.: VOGEL (*Ber.* 11, 914; *J. B.* 1878, 177). Hierzu vgl. a. MARTON u. BOLTON (*Chem. N.* 28, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268; *J. B.* 1873, 158). Lage der Absorptionsstreifen der Uranylalze in verschiedenen Lsgs.-Mitteln und Abhängigkeit der Lage von den Eigenschaften des Lsgs.-Mittels; Stärke der Absorption der Uranylalze in verschiedenen Lsg.-Mitteln: DEUSSEN (*Wied. Ann.* 66, (1898) 1128; *C.-B.* 1899 I, 401). — Über die Absorption in Uranglas: BURKE (*Proc. Roy. Soc. [A]* 76, 165; *C.-B.* 1905 II, 199); CAMICHEL (*Compt. rend.* 141, 185; *C.-B.* 1905 II, 596); HOUSTOUN (*Ann. Phys.* [4] 21, (1906) 535; *C.-B.* 1907 I, 210). Über den Einfluß von Temp.-Änderungen auf die Absorptionsbanden von Urangläsern: BECQUEREL (*Physikal. Z.* 8, (1907) 929; *C.-B.* 1908 I, 592). Absorptionskoeffizient von Uranglas: CAMICHEL (*Compt. rend.* 140, 139; *C.-B.* 1905 I, 652). — Die  $U^{VI}$ -Verbb. sind meist *phosphoreszent* und geben ein diskontinuierliches Emissionsspektrum, welches mit 7 bis 8 Banden bzw. Gruppen von Banden zwischen C und F liegt. Ihr Absorptionsspektrum wird von ähnlichen Banden gebildet, die das Emissionsspektrum der Phosphoreszenz fortzusetzen scheinen. Die  $U^{IV}$ -Verbb. des U geben kein Phosphoreszenzspektrum, aber ein diskontinuierliches Absorptionsspektrum, das sich weit ins Ultrarot erstreckt. BECQUEREL (*Compt. rend.* 101, (1885) 1252). Phosphoreszenz von Uransalzen: GOLDSTEIN (*Ber. Berl. Akad.* 1900, 818; *C.-B.* 1900 II, 756). Über die Luminiszenz von Uransalzen siehe WIEDEMANN u. SCHMIDT (*Wied. Ann.* 54, 604; 56, 201; *Z. physik. Chem.* 18, 529; *J. B.* 1895, 198, 275). — Über die Fluoreszenz von Uranylнитrat und Uranglas: LOMMEL (*Wied. Ann.* 3, 113; *J. B.* 1878, 161). —  $Al_2O_3$  wird durch  $UO_3$  nicht fluoreszierend. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 105, (1887) 347). Weitere Beobachtungen über Uranstrahlen: BECQUEREL (*Compt. rend.* 123, (1896) 855; *J. B.* 1897, 238). Von gewissen Uransalzen freiwillig ausgesandtes Licht: BECQUEREL (*Compt. rend.* 138, 184; *C.-B.* 1904 I, 563).

Die katalytische Wrkg. der Uransalze im Sonnenlicht hängt offenbar mit ihrer Radioaktivität nicht zusammen, vielleicht aber mit ihrer Fluoreszenz. BACON (*Philippine J. Sc.* 2, 129; *C.-B.* 1907 II, 1054). — Entstehung von Propan aus Buttersäure bei Ggw. von Uransalzen unter der Einwirkung des Lichtes: WISBAR (*Ann.* 262, (1891) 232); G. LEMOINE (*Compt. rend.* 121, (1895) 817); *Wied. Ann. Beibl.* 20, 203; *J. B.* 1896, 79). Zusatz von Uranylaxalat zu Erythrosin verleiht diesem größere Lichteinheit. LIESEGANG (*Phot. Arch.* 34, 321; *C.-B.* 1893 II, 1116).

**II. Physiologisches Verhalten des Urans und seiner Verbindungen.** — Stark giftige Wrkg. der U-Verbb. auf den Organismus: WOROSCHESKY (*Chem. Ztg.* 14, 1002; *J. B.* 1890, 2281; *C.-B. med. Wissensch.* 1891, 44; *C.-B.* 1891 I, 368). Hydrops und Glukosurie bei Uranvergiftung: FLECKSEDER (*Arch. exp. Path.* 56, (1906) 54; *C.-B.* 1907 I, 184). Physiologische Wrkg. der Uransalze: CHITTENDEN u. LAMBERT (*Z. Biol.* 25, (1889) 513). Einw. auf Pflanzen: LOEW (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* 5, 173; *C.-B.* 1902 II, 1331). Einw. auf Bakterien: BECHTOLD (*Z. physik. Chem.* 48, 385; *C.-B.* 1904 II, 282). Beziehungen zur Bakterienagglutination. NEISSER u. FRIEDEMANN (*Z. angew. Chem.* 17, 833; *C.-B.* 1904 II, 388). Wrkg. von Uranylнитrat und anderen Salzen auf Albumine: SZILARD (*J. Chim. Phys.* 5, (1907) 495, 636; *C. B.* 1908 I, 608, 797); MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 57, 311; *C.-B.* 1908 I, 1369).

Beziehungen des At.-Gew. und der elektrischen Dissoziation zur physiologischen Wrkg.: SIGMUND (*J. B. Staatsrealschule in Karolinenthal* 1902; *C.-B.* 1903 I, 94).

**III. Verwendung des Urans und seiner Verbindungen.** a) *In der Beleuchtungstechnik.* — SCHMITZ-DUMONT (*J. Gasbel.* 39, 697; *C.-B.* 1897 I, 213; *J. B.* 1897, 687). VANINO u. GONS (*J. prakt. Chem.* [2] 71, 196; *C.-B.* 1905 I, 915). KUŽEL (*D. R.-P.* 192290 (1905); *C.-B.* 1908 I, 80; *D. R.-P.* 194348 (1905); *C.-B.* 1908 I, 1007;

D. R.-P. 194707 (1905); C.-B. 1908 I. 1008). PLANCHON (D. R.-P. 194896 (1907); C.-B. 1908 I, 1010). LOTTERMOSER (Chem. Ztg. 32, 311; C.-B. 1908 I, 1653). — b) *Zu Legierungen.* — Darstellung von U-Cu-Legierungen. MOISSAN (Bull. soc. chim. [3] 15, 1283; J. B. 1896, 345). — c) *In der Stahlindustrie.* — Bedeutung für die Technik unter besonderer Berücksichtigung der Stahlindustrie: HAENIG (Österr. Z. Berg-Hüttenw. 56, 177, 196, 208, 221; C.-B. 1908 I, 2116). — d) *In der Photographie.* — Verwendung einer mit Oxalsäure versetzten Ammoniumuranylcarbonat-Lsg. in der Photometrie: VON MONCKHOVEN (Phot. Mitt. 16, 129; Wied. Ann. Beibl. 4, 281; J. B. 1880, 197). S. dagegen: EDER (Phot. Corr. 16, 218; Wied. Ann. Beibl. 4, 378; J. B. 1880, 198). Uran-Tönung nach Hydrochinon-Entwicklung zur Erzielung schön brauner Töne: WEIZ-BROWN bei SCHNAUS (Chem. Ztg. 16, 842; J. B. 1892, 2953). Urantonverfahren für Diapositive: STIEGLITZ (Phot. Arch. 33, 52; C.-B. 1892 I. 615; J. B. 1892, 2959). Tönen von photographischen Silberbildern: NAMIAS (Bayr. Ind.-Gewerbell. 26, 529; C.-B. 65, II, 792; J. B. 1894, 205). LUMIÈRE u. SEYEWETZ (Monit. scient. [4] 19, 101; C.-B. 1905 I, 781). — e) *Verschiedenes.* — Zum Färben von Textilfasern, Leder, Holz und dgl. E. ODERSHEIMER (D. R.-P. 72523 (1892); J. B. 1894, 1137). — In der Medizin als „Uranwein“ gegen Diabetes mellitus. PESQUI (Pharm. Ztg. 46, 837; C.-B. 1901 II, 1123). — Bei der Darst. von Cyaniden. J. W. SWAN, BROMLAY u. J. A. KENDALL STREATHAM (Engl. P. 2500 (1895); Chem. Ind. 19, 531; J. B. 1896, 476). — Chemisch-technisches über U-Verbb.: PATERA bei A. W. HOFMANN (Entwicklung d. chem. Ind., 836; J. B. 1877, 1121). — Über Verwendung in der Analyse siehe unter IV, A.

**IV. Analytisches. A. Verwendung in der Analyse.** — *Ältere Angaben:* LAMPADIUS (Handb. z. chem. Analyse der Mineralkörper 1801, 157, 313); GÖTTLING (Prakt. Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chem. 1802, 387); JOHN (Chem. Laboratorium 1808, 59, 99, 103, 296, 300, 301, 302); PRAFF (Handb. anal. Chem. 1, (1821) 108, 120, 167, 171, 173, 176, 186, 198, 245, 246; 2, (1822) 454, 511; Beil. hinter 536). — a) *Zum qualitativen Nachweis:* Von Natrium. Mkr. Nachweis mit Uranylacetat, bzw. Magnesiumuranylacetat. STRENG (22. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk. 22, (1883) 258; 24, (1885) 56; Z. Mkr. 1, 307; 3, 129; C.-B. 1884, 495; 1886, 488; N. Jahrb. Miner. 1885, 21; Ber. 18, Ref. 84; J. B. 1885, 1880); vgl. a. bei Natriummagnesiumuranylacetat. — Von Wasserstoffperoxyd in den grünen Pflanzen durch Uranylacetat. BACH (Compt. rend. 119, 286; Monit. scient. [3] 44, 572; J. B. 1894, 382). — Von einigen Alkaloiden. ALOY (Bull. soc. chim. [3] 29, 610; C.-B. 1903 II, 396). — Von Kochenille (und anderen Pflanzenfarbstoffen) unter B. von Laeken. LAGORCE (J. Pharm. Chim. [5] 18, (1888) 489; C.-B. 1889 I, 37).

b) *Zur quantitativen Bestimmung.* — a) In der *Maßanalyse* zur Best. von Arsen mit Uranylacetat. MILLOT u. MAQUENNE (Compt. rend. 86, 1404; Dingl. 230, 94; J. B. 1878, 1050). Vgl. a. BRÜGELMANN (Z. anal. Chem. 16, 16; Dingl. 224, 558; J. B. 1877, 1045). — *Phosphorsäure.* Allgemein. PINCUS (J. prakt. Chem. 76, 104; J. B. 1859, 687); LEGONTE (Compt. rend. 29, 55; J. B. 1849, 572; Pharm. J. Trans. 13, 80; J. B. 1853, 642); SUTTON (Chem. N. 1, 97, 122; J. B. 1860, 622); PISANI (Compt. rend. 52, 72; J. B. 1861, 824); BÖDECKER (Ann. 117, 195; J. B. 1861, 823); HOYERMANN (Arch. Pharm. [2] 99, 193; J. B. 1864, 691); FRESenius, NEUBAUER u. LUCK (Z. anal. Chem. 10, 173; J. B. 1871, 897); SCHUMANN (J. prakt. Chem. [2] 6, 416; J. B. 1872, 896); KITCHIN (Chem. N. 27, 199; J. B. 1873, 921); besonders ADESSER, JANI u. MÄRCKER (Z. anal. Chem. 12, 239; J. B. 1873, 919); BRÜGELMANN; V. EDWARDS (Chem. N. 73, 25; J. B. 1896, 2097); RIEGLER (Bul. soc. de Science 6, 37; C.-B. 1897 I, 1169; J. B. 1897, 421); CLERC u. DUBOIS (J. Am. Chem. Soc. 26, 1108; C.-B. 1904 II, 1338); REPITON (Monit. scient. [4] 21, II, 753, 815; C.-B. 1907 II, 2078; 1908 I, 295); I. BAY (Compt. rend. 146, 814; C.-B. 1908 I, 1948). Keine befriedigenden Resultate: FR. SCHEIDING (Z. angew. Chem. 1895, 80; J. B. 1895, 2785). In besonderen Fällen: In Kunststoffgemitteln. VON GRUEBER (Z. angew. Chem. 1895, 504; J. B. 1895, 2777; Chem. Ind. 21, 250; C.-B. 1898 II, 398). Bei Stoffwechselferss. NEUMANN (Arch. Anat. Physiol. 1897, 552; J. B. 1897, 607). — Verf. der  $H_3PO_4$ -Abscheidung mittelst Sn aus den Uranrückständen (von JAVORY): KREUSLER (Hennebergs J. für Landw. 1873, 201). Aufarbeitung der Uranrückstände von  $H_3PO_4$ -Best.: STROHMER (Organ Ver. Rübenzuck.-Ind. öst.-ungar. Monarchie 1877, 393; Dingl. 225, (1877) 561).

ß) *In der Gewichtsanalyse.* — Analytische und präparative Verwendung des Uranyl-oxalats. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI (Ber. 34, 1472; C.-B. 1901 II, 190). — Zur Analyse von *Strontiumerbb.*: J. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 25; C.-B. 1896 II, 512; J. B. 1896, 2139). — *Vanadin:* Best. als Vanadinuranat: CAMPAGNE (Ber. 36, 3164; C.-B. 1903 II, 1088). — Zur Trennung von *Chrom und Vanadin*, da Uranvanadat in Essigsäure unl., Uranchromat darin ll. ist: VON KLECKI (Z. anorg. Chem. 5, (1894) 380; J. B. 1893, 2094). — *Wolframsäure und Wolframate:* Während Uranylsalze mit Wolframat keinen

Nd. geben, wird die Wolframsäure durch Uranylнитrat vollständig gefällt. Dagegen fällt Uranylнитrat nicht *Molybdänsäure*; doch ist eine Trennung der beiden Säuren auf diesen Wege nicht möglich, weil die Molybdänsäure mit der Wolframsäure mitgerissen wird. FANNY R. M. HITSHCOCK (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 483, 484, 520, 537; *J. B.* **1895**, 797). — *Wismut*: MUIR (*J. Chem. Soc.* **32**, 674; *Chem. N.* **36**, 211; *J. B.* **1877**, 1048).

**B. Nachweis.** a) *Im Gang der qualitativen Analyse.* — POSSETTO (*Giorn. Farm. Chim.* **48**, 49; *C.-B.* **1898** I, 634); NOYES u. BRAY (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 137; *C.-B.* **1907** I, 1350); NOYES, BRAY u. SPEAR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 481; *C.-B.* **1908** I, 2203). — Verhalten des U bei der Anwendung des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  an Stelle von  $\text{H}_2\text{S}$  im qualitativen Gang: VORTMANN (*Monatsh.* **7**, (1886) 418).

b) *Reaktionen.* — Mit Borax bildet  $\text{UO}_3$  in der inneren Lötrohrflamme, indem es sich in  $\text{UO}_2$  verwandelt, ein schmutzig-grünes Glas, welches, wenn es genug  $\text{UO}_2$  enthält, durch schwaches stoßweises Blasen schwarz wird; in der äußeren Flamme auf Platin ein dunkelgelbes Glas. — Mit Phosphorsalz gibt  $\text{UO}_3$  in der inneren Lötrohrflamme ein, besonders nach dem Abkühlen, schön grünes Glas, in der äußeren auf Pt ein in der Hitze gelbes, in der Kälte blaßgrünliches. BERZELIUS. — Schwach saure Uranyl-Lsgg. färben Kurkumapapier braun. Größerer Überschuß an Essigsäure, sowie freie Mineralsäuren verhindern die Färbung. Durch Betupfen mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. geht das Braun in Violettschwarz über, das durch HCl wieder in Gelb zurückgeführt wird. ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 224). Vgl. a. BUCHHOLZ bei GMELIN (*Handb. Chem.* **2**, (1844) 603). — Orthophosphate erzeugen mit Uranylacetat oder mit  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  nach Zusatz von Alkaliacetat in h. Lsgg., die freie Essigsäure, aber keine freie Mineralsäure enthalten, einen weißgelben schleimigen Nd., der bei Ggw. einer genügenden Menge Uranylsalz sämtliche  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , und zwar auf 1 Mol. 2 Mol.  $\text{UO}_3$ , enthält. [Genaueres bei U und P.] ARENDT u. KNOP (*C.-B.* **1856**, 769, 804, mit Zahlenbelegen). Der Nd. rötet sich nicht beim Zusammenbringen mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; fügt man daher die Uranylösung tropfenweis zu obiger Lsg. des Phosphats, so färbt ein herausgehobener Tropfen der Mischung  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  erst dann braunrot, wenn überschüssiges Uransalz vorhanden ist, und zeigt damit an, daß sämtliche Phosphorsäure ausgefällt ist: Maßanalytische Best. der Phosphorsäure [S. 1055]. In kalkhaltiger Lsg. erzeugt, enthält der Nd. auch Calciumphosphat. MÄRCKER. Er löst sich wenig in wss.  $\text{SO}_2$ , GERLAND (*Chem. N.* **23**, 136; *J. B.* **1871**, 280); löst sich in viel überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **2**, (1873) 233). Sd. NaOH entzieht  $\text{H}_3\text{PO}_4$  völlig oder fast völlig. JANI (*C.-B.* **1871**, 219; *J. B.* **1871**, 331). Ammoniumacetat-Lsg. löst  $\frac{1}{50000}$ , Essigsäure  $\frac{1}{67000}$ , ein Gemisch beider nur  $\frac{1}{30000}$  des (ammoniakhaltigen) Nd. KIRCHIN (*Chem. N.* **27**, (1873) 199; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 177). —  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gibt mit Uranylsalzen einen dem Cupriferrocyanid sehr ähnlichen Nd. von Uranylferrocyanid. Nach KERN (*Chem. N.* **33**, 5; *J. B.* **1876**, 1002) soll die U-Verb. II. in HCl, die Cu-Verb. unl. sein; zur Trennung verwendbar. Die Lsg. des Uranylferrocyanids in HCl färbt sich, mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  einige Min. gekocht, grün (Nachweis von U). KERN. Diese Angaben sind unrichtig: Die schwach gelbe Lsg. von völlig ausgewaschenem Uranylferrocyanid in verd. HCl wird beim Kochen mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  stärker gelb, grün nur bei Ggw. von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Die Trennung von Cu und U nach KERN ist unmöglich. Dagegen ist ein charakteristischer Unterschied der, daß sich das Uranylferrocyanid beim Erwärmen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mit schwachgelber, das Cuprisalz mit blauer Farbe löst. H. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* **16**, 238; *J. B.* **1877**, 1068). Vgl. a. LUCKOV (*Chem. Ztg.* **15**, 1491; *J. B.* **1891**, 2493). — Ein Gemisch von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$  scheidet unter der Einwirkung des Lichtes einen rotbraunen Nd. ab, der viel Uranylferrocyanid enthält. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, 340; *Monatsh.* **6**, (1885) 497). Vgl. a. LUCKOV. — Uranylнитrat-Lsgg. werden durch gefälltes, in W. aufgeschlämmtes basisches Zinkcarbonat in der Kälte vollständig gefällt. Der Nd. ist (mit wenig ZnO verunreinigtes) Uransäurehydrat. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **50**, 315; *C.-B.* **1906** II, 1237). — Verhalten der Alkalichromate gegen Uranyl-Lsgg.: FORMÁNEK (*Ann.* **257**, 103; *J. B.* **1890**, 583). [Siehe bei U und Cr.] — Lösliche U-Salze geben keine Ndd. mit einer Lsg. von Kaliumchromicomolybdat. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 692; *C.-B.* **1907** II, 523). — Uran erzeugt keine Blaufärbung mit Nitrosodisulfonsäure. P. SABATIER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1479, 1537; **123**, (1896) 255). — Farben-Rk. der Uransalze: ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, 734; *C.-B.* **1902** II, 563).

c) *Nachweis in besonderen Fällen.* — Nachweis von Uransalz: ROSSI (*Dissert., München* **1902**). [Vgl. a. unter d) (S. 1057)]. Mkr. Nachweis: REINSCH (*Ber.* **14**, (1881) 2331). — Die stark giftigen I. Uranverbb. werden in Speiseresten usw. bestimmt, nachdem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nach der Methode von FRESSENIUS mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  in saurer Lsg. und Fe mit Ammoniumacetat in der Siedehitze entfernt sind. VON MERTEN (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **8**, 306; *C.-B.* **1896** II, 929; *J. B.* **1896**, 2182).

d) *Durch Spektralanalyse und andere optische Erkennungszeichen.* — Spektralanalyse der reduzierten Uranyl-salze: ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 318). — Spektroskopischer Nachweis von Spuren von UV-Verbb.: BECQUEREL (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1254). — Nachweis mittels Absorptionsspektralanalyse unter Verwendung von Alkalina. FORMÁNEK (*Z. anal. Chem.* **39**, 409; *C.-B.* **1900** II, 741). — Nachweis von Uranyl- neben Uranosalzen durch Belichtung mit einem elektrischen Flammenbogen durch ein violettes Glas auf Grund der Fluoreszenz der ersteren. Sehr empfindlich. ALOY u. AUER (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883).

e) *Qualitative Scheidung von anderen Verbb.* — Von anderen Metallen durch Oxalsäure. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 9). — U, Fe, Al, Co von Mn, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Essigsäure und  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . VON REIS (*Ber.* **14**, (1881) 1177). — Unterscheidung des U von Davyum: KERN (*Chem. N.* **36**, 255; *J. B.* **1877**, 319). — Prüfung auf He in uranhaltigen Mineralien. BORDAS (*Compt. rend.* **146**, 896; *C.-B.* **1908** I, 2112).

*C. Gewichtsanalytische Bestimmung.* a) *Durch Elektrolyse.* — Aus den vollständig neutral gehaltenen Uranyl-Lsgg. nur in geringen Mengen als gelblich-grauer, in HCl unter Entw. von Hl. metallischer Nd.; in sauren Lsgg. geht  $\text{UO}_3$  in  $\text{UO}_2$  über. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 18). Vgl. a. SCHUCHT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **39**, 121; *C.-B.* **1880**, 374); SMITH (*Ber.* **13**, (1880) 751); Mc CUTCHEON (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1445; *C.-B.* **1907** II, 2074). — In Acetat-Lsg. HEIDENREICH (*Ber.* **29**, 1585; *J. B.* **1896**, 2125); SMITH u. WALLACE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 279; *C.-B.* **1898** I, 1063; *Elektrochem. Z.* **5**, 167; *C.-B.* **1898** II, 1216); FERNBERGER u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 1001; *C.-B.* **1899** II, 1087); KOLLOCK u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 607; *C.-B.* **1901** II, 795); WHERRY u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 806; *C.-B.* **1907** II, 743).

b) *Sonstige Methoden.* — Als  $\text{U}_3\text{O}_8$ . A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 79). Als Uranhydroxyd. SMITH (*Ber.* **13**, (1880) 751). — Durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ . FAIRLEY (*Chem. N.* **62**, 227; *J. B.* **1890**, 2380). Quantitative Fällung der Uranperoxyde. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 429, 494; **16**, (1907) II, 576; *C.-B.* **1907** I, 303; **1908** I, 218; *Gazz. chim. ital.* **37**, I, 144; *C.-B.* **1907** II, 425). — Durch  $\text{NH}_3$  unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ROSE (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 411); REMELÉ (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 371); ZIMMERMANN (*Ann.* **199**, (1879) 15). — Bestimmung als Ammoniumuranat. KERN (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 685; *C.-B.* **1901** II, 1180); GIOLITTI (*Gazz. chim. ital.* **34**, II, 166; **35**, II, 145; *C.-B.* **1904** II, 1071; **1905** II, 1225). — Als Phosphat. KERN. — Fällung mit Oxalsäure nach vorheriger Reduktion mit Zn und HCl oder  $\text{NaHSO}_3$ . ROSSI (*Dissert., München* **1902**). — Quantitative Best.: BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* **37**, 436; *C.-B.* **1898** II, 606). — Untersuchung von Uranerzen. FRITZLE (*Chem. N.* **82**, (1900) 258; *C.-B.* **1901** I, 63). Vgl. a. ALIBEGOFF (*Ann.* **233**, (1886) 143).

*D. Maßanalytische Bestimmung.* — BELOHOUBEC (*J. prakt. Chem.* **99**, (1866) 23, 31; *Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 120); CHASTAING (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 21); ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 207; **213**, (1882) 300). — Durch Reduktion einer  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit Zn und Titration mit  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. KERN. Mittels des Zinkreduktors. PULMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **16**, 229; *C.-B.* **1903** II, 851). — Jodometrisch. GLASMANN (*Ber.* **37**, 189; *C.-B.* **1904** I, 696; *J. russ. phys. Ges.* **36**, 317; *C.-B.* **1904** I, 1537). — Titration des  $\text{UO}_3$  und phosphorsäurehaltiger Uranyl-Lsg. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranyl-salze, Dissert., Berlin (Leipzig)* **1898**, 12); BELOHOUBEC; ZIMMERMANN. — Kolorimetrische Best. kleiner Mengen in Mineralien. BRUTTINI (*Gazz. chim. ital.* **23**, I, 251; *J. B.* **1893**, 2129).

*E. Trennungen.* — Vgl. bei den einzelnen Metallen auch den Abschnitt: „Trennung von größeren Gruppen von Metallen“ (S. 1058). — Trennung von:

*Alkalien:* H. ROSE (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 411); REMELÉ (*Pogg.* **124**, (1865) 143; *Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 379); STOLBA (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 71); ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 206; **213**, (1882) 292); RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293); SMITH u. HEYL (*Z. anorg. Chem.* **7**, 82; *J. B.* **1894**, 2389). Vgl. a. bei „Trennung von Chrom und den Alkalien“.

*Alkalischen Erden:* ALIBEGOFF (*Ann.* **233**, (1886) 143). — *Alkalien und alkalischen Erden:* RAMMELSBERG, KERN; durch Elektrolyse. Th. P. McCUTCHEON JR.

*Arsen:* Vgl. unter „Trennung von größeren Gruppen von Metallen“.

*Blei:* RAMMELSBERG.

*Cadmium:* RAMMELSBERG.

*Chrom:* GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **4**, 110; *C.-B.* **1873**, 281); DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 139); FORMÁNEK (*Listy chem.* **11**, 217; *C.-B.* **1887**, 1407). Durch Elektrolyse. GLASSEN (*Ber.* **17**, (1884) 2483). Vgl. a. bei: „Trennung von Eisen“. — *Chrom und Alkalien:* FORMÁNEK (*Ann.* **257**, (1890) 111).

*Eisen*: [Vgl. a. „Zink, Kobalt, Nickel“.] RHEINECK (*Chem. N.* 24, (1871) 233); ZIMMERMANN (*Ann.* 199, 13; *J. B.* 1879, 1051); PISANI (*Compt. rend.* 52, (1861) 106); DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 12, (1877) 137); BURCKER (*J. Pharm. Chim.* [4] 27, 347; *C.-B.* 1878, 453; *Dingl.* 230, 96; *J. B.* 1878, 1060); SMITH u. HEYL (*Z. anorg. Chem.* 7, 82; *J. B.* 1894, 2389); P. H. WALKER (*J. Am. Chem. Soc.* 20, 513; *C.-B.* 1898 II, 508); KERN (*J. Am. Chem. Soc.* 23, 685; *C.-B.* 1901 II, 1180). Durch Elektrolyse. CLASSEN (*Ber.* 17, (1884) 2481); KOLLOCK u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1527; *C.-B.* 1906 I, 593).

*Eisen und Chrom*: DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 12, (1877) 135, 140; *Compt. rend.* 85, (1877) 281).

*Gallium*: LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 95, (1882) 503).

*Gold*: JANNASCH u. MAYER (*Ber.* 38, 2129; *C.-B.* 1905 II, 355).

*Kobalt*: MC CULLOCK (*Chem. N.* 59, (1889) 51).

*Kupfer*: RAMMELSBERG; KERN (*Chem. N.* 53, 5; *J. B.* 1876, 1002). Elektrolytisch. ASHBROOK (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 1283; *C.-B.* 1904 II, 1761). Titrimetrisch. BREARLEY (*Chem. N.* 76, 291; *J. B.* 1897, 945). Cyanometrisch. BREARLEY u. JERVIS (*Chem. N.* 78, 177, 190; *C.-B.* 1898 II, 1033). Einfluß auf die Best. des Cu durch Titration mit KCN. BREARLEY (*Chem. N.* 76, (1897) 291, 303; *C.-B.* 1898 I, 348). Vgl. a. bei B, b), S. 1056.

*Magnesium*: RAMMELSBERG.

*Mangan*: RAMMELSBERG.

*Palladium*: JANNASCH u. ROSTOSKY (*Ber.* 37, 2441; *C.-B.* 1904 II, 367).

*Nickel*: Siehe Zink, Kobalt, Nickel.

*Phosphorsäure* [teilweise unter Benutzung der Angaben in LIENAU (*Dissert., Berlin 1898*)] : OUVIARD (*Compt. rend.* 110, (1890) 1333); WERTHER (*J. prakt. Chem.* 43, (1848) 321); BERZELIUS (*Schw.* 44, (1825) 29); PHILIPS (*Schw.* 44, (1825) 42); ROSE (*Handb. anal. Chem.*); CHASTING (*Bull. soc. chim.* [2] 34, (1880) 20); GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 223); REICHARDT (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 116); FRESENIUS u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* 34, (1895) 437); HERSCHEL (*Ann.* 44, (1842) 310); LIENAU (*Dissert., Berlin 1898*); ROSSI (*Beitr. z. Kenntnis des vierwert. U., Dissert., München 1902*); BLINKOFF (*Beitr. z. Kenntnis kondens. Uranylverbb., Dissert., Bern 1906*); A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 91).

*Quecksilber*: JANNASCH u. ALFFERS (*Ber.* 31, 2377; *C.-B.* 1898 II, 1034). Durch Elektrolyse. CLASSEN (*Ber.* 19, (1886) 323).

*Thallium*: RAMMELSBERG.

*Thorium*: JANNASCH u. SCHILLING (*J. prakt. Chem.* [2] 72, 26; *C.-B.* 1905 II, 708).

*Vanadin*: FINN (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 1443; *C.-B.* 1906 II, 1779).

*Wismut*: KAMMERER (*J. Am. Chem. Soc.* 25, 83; *C.-B.* 1903 I, 669). Durch Elektrolyse.

#### CLASSEN.

*Wolfram*: IBBOTSON u. BREARLEY (*Chem. N.* 80, (1899) 293; *C.-B.* 1900 I, 266).

*Zink*: ZIMMERMANN (*Ann.* 199, (1879) 1; 204, (1880) 226). Durch Elektrolyse. CLASSEN (*Ber.* 17, (1884) 2483).

*Zink, Kobalt, Nickel*: GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 39, 58; *Z. anal. Chem.* 3, 327; *J. prakt. Chem.* 95, 356; *Z. Chem.* [2] 1, 307; *C.-B.* 1865, 405; *Dingl.* 178, 138; *Chem. N.* 11, 101, 102, 125, 147, 148, 174; *J. B.* 1865, 727).

*Zirkonium*: P. H. WALKER (*J. Am. Chem. Soc.* 20, 513; *C.-B.* 1898 II, 508).

*Trennung von größeren Gruppen von Metallen*:

Von Eisen, Mangan, Kobalt, Kupfer, Blei, Zink usw.: ROSE (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 411); REMELÉ (*Z. anal. Chem.* 4, (1865) 371). — Best. des U in Erzen, die  $As_2O_5$ ,  $P_2O_5$ , Cu und Fe enthalten. FRESENIUS u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* 34, 437; *Z. angew. Chem.* 1895, 502; *J. B.* 1895, 2863). — Von Metallen der 5. und 6. Gruppe. KERN. — Von Yb, Sc im Euxenit. NILSON (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1880, Nr. 6; *Ber.* 13, (1880) 1430, 1439). — Von Erden und seltenen Erden bei der Analyse von Samarskit und anderen Niobaten (Columbit, Tantalit). SMITH (*Am. Chem. J.* 5, (1883) 44, 73; *Chem. N.* 48, (1883) 13, 29; 51, (1885) 289, 304).

## Uran und Sauerstoff.

*Übersicht*: I. *Uransuboxyde*, S. 1058. — II. *Uranoxyd*,  $UO_2$ , S. 1059. — III. *Urano-uranoxyde*. A.  $3UO_2$ ,  $2UO_3$ , S. 1063. — B.  $U_2O_3$ , S. 1063. — C.  $U_3O_8$ , S. 1064. — D.  $U_7O_{20}$ , S. 1070. — IV. *Urantrioxyd, Uransäure*,  $UO_3$ , S. 1070. — V. *Uranperoxyde*, S. 1076.

**I. Uransuboxyde.** A. *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung.* — Bei der Elektrolyse von Uranyl nitrat und durch Reduktion von  $U_2O_5$  mit H bei hoher Temp. erhält man ein schwarzes pyrophorisches Prod. OECHSNER DE CONINCK u. CAMO (*Bull. Acad. Belg.* 1901, 321; *C.-B.* 1901 II, 175). [S. a. S. 1083.]

B.  $U(OH)_2$  (?). — Reduziert man Uranylsalze durch Zn, so erhält man [unter nicht genau angegebenen Umständen] bald hellgrüne Lsgg., die durch Alkalien hellgrün gefällt werden und  $UO_2$  enthalten, bald hyazinthrothe Lsgg. von  $U_2O_3$ , welche jedoch ebenfalls mit Alkali-hydroxyden hellgrüne Ndd. liefern. Die Oxydationsstufen wurden durch  $KMnO_4$  bestimmt. GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, S9; *J. B.* **1863**, 693). Diese Angabe ist nicht mit den maß-analytischen Verss. von HERMANN (*Uranverbb.*, Göttingen 1861. 37), von FOLLENUS (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 179) und von BELOHOUBEK (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 104) vereinbar. S. M. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., Heidelberg 1897, II, **2**, 374). GUYARDS Verb. ist  $U(OH)_4$ . Reduziert man  $UO_2Cl_2$  mit Zn und HCl, bis die Lsg. hyazinthroth geworden ist, also  $UCl_3$  enthält, so entsteht auf Zusatz von  $NH_3$  ein brauner Nd., wahrscheinlich von der Formel  $U(OH)_3$ , der schnell in grünes  $U(OH)_4$  übergeht; letzteres verwandelt sich in Uranourani-hydroxyd und schließlich in Ammoniumuranat. Dieselben Erscheinungen beobachtete PELIGOT aus seinem auf trockenem Wege dargestellten  $UCl_3$ , deutete sie aber nicht richtig. ZIMMERMANN (*Ann.* **216**, (1883) 12).

C.  $U_2O_3$  (?). — Fällt man wss.  $UCl_3$  mit  $NH_3$ , so erhält man einen braunen Nd., der vielleicht ein Suboxyd [-Hydrat? GMELIN] ist. Er verwandelt sich in einigen Augenblicken unter Entw. von H in ein an O reicheres grüngelbes Suboxyd [-Hydrat? GMELIN]. Dieses geht an der Luft zuerst in braunes Uranhydroxyd, dann in gelbes Ammoniumuranat über. PELIGOT.

II. Uranooxyd.  $UO_2$ . a) Wasserfrei. α) Bildung und Darstellung. α<sup>1</sup>) Ohne Reduktionsmittel. — 1. Entsteht krist. durch langes Schmelzen eines Uranooxyds mit Borax. HILLEBRAND (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 249). Auf diesem Wege aus  $U_3O_8$ . HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **113**, (1893) 41; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 283; *J. B.* **1895**, 860). — 2. Durch Glühen in in-differenten Gasen (wie  $CO_2$  oder N) wird  $U_3O_8$  vollständig in  $UO_2$  überge-führt. ALIBEGOFF u. KRÜSS nach ZIMMERMANN (*Ann.* **232**, 273; *J. B.* **1886**, 436). — 3. Am einfachsten und quantitativ beim Glühen des mit einigen Tropfen HFl befeuchteten Oxyds  $U_3O_8$ .  $UO_2$  gibt beim Erhitzen  $U_3O_8$ , aber bei Ggw. von HFl-Dämpfen geht dieses in  $UO_2$  über. [Vgl. a.  $UF_6 \cdot 2HFl$ ]. DITTE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 117; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 342). — 4. Beim Glühen des Kaliumuranylchlorids für sich, oder beim Eindampfen des Kaliumuranats mit HCl und Glühen des Rückstandes bei Luftabschluß. PELIGOT. WÖHLER (*Ann.* **41**, (1842) 345) verdampft die Lsg. des Ammoniumuranats in HCl mit überschüssigem  $NH_4Cl$  und etwa gleich viel NaCl zur Trockne, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen des NaCl, welches die Luft abhält, und zieht mit W. aus. [Vgl. Urannitrid.] HILLEBRAND (*Z. anorg. Chem.* **3**, 243; *J. B.* **1893**, 585). — 5. Durch etwa sechsständiges Erhitzen eines Gemenges von  $U_3O_8$  mit einem großen Überschuß von trockenem  $NH_4Cl$  in einem Porzellantiegel, der in einem hessischen Tiegel mit dicht gepackter Holzkohle umgeben ist, im Windofen auf Weißglut. SMITH u. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 687). — 6. Durch Erhitzen von  $Na_2UCl_6$  in Wasserdampf, der durch  $CO_2$  zugeführt wird, im Schiffehen. Die Rk. beginnt unterhalb des Schmp. des  $Na_2UCl_6$  unter reichlicher Entw. von HCl. Etwas unter Rotglut sehr heftige Rk. Das Doppelchlorid bewegt sich allmählich dem Dampfstrom entgegen, wird von W. aufgenommen und hinterläßt ein schwarzes kristalli-nisches Pulver. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — 7. Beim Erhitzen von  $UO_2Br_2$  an der Luft spaltet sich Br außerordentlich glatt ab. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **135**, (1902) 900; *C.-B.* **1903** I, 127).

α<sup>2</sup>) Mit Reduktionsmitteln. — 1.  $U_2O_5$  wird mit  $1/20$  Kohlenpulver dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. BUCHHOLZ. RICHTER reduzierte mit Rindsblut. KLAPROTH mit Öl. — 2. Man erhitzt Uranylphosphat mit 3 T. trockenem  $Na_2CO_3$  und 3 T. KCN anfangs gelinde, dann zum Schmelzen und zieht mit  $NH_4Cl$ -haltigem W. aus. H. ROSE (*Traité chim. anal.*, Paris 1862, II, 728). — 3. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 211) glüht  $U_3O_8$  mit trockner Oxal-säure bei Luftabschluß, BERZELIUS Uranyloxalat unter Luftabschluß, PELIGOT

sowie EBELMEN glühen Uranyloxyalat in trockenem H. Die Einw. ist so heftig, daß man den Gasstrom einige Zeit verlangsamen muß, damit die M. nicht fortgeschleudert wird. Zuerst entsteht  $U_2O_3$ , dann  $UO_2$ . Nach beendigter Rk. ist das mit H gefüllte Rohr wegen der pyrophorischen Eigenschaften des  $UO_2$  zuzuschmelzen. PELIGOT. Wird auf Kirschrotglut erhitzt, so ist  $UO_2$  nach dem Erkalten in H luftbeständig. EBELMEN. Das so erhaltene  $UO_2$  enthält nach RAMMELSBURG Wasserstoff. — 4. Glüht man in trockenem H, so erfolgt die Reduktion unter Erglühen in einigen Minuten. ARFVEDSON; LECANU. Ist das  $U_3O_8$  dicht, wie das durch Glühen von Uranyl nitrat erhaltene, so muß man das Rohr wiederholt schütteln, um vollständige Reduktion zu erreichen. ARFVEDSON. — 5. Durch Erhitzen von  $UO_3$  im H-Strome bei sehr hoher Temp., VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, (1883) 142); bei heller Rotglut, SABATIER u. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 870; *Compt. rend.* **120**, 618; *J. B.* **1895**, 560); oder von krist.  $UO_2(OH)_2$  in H. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 368). — 6. Man glüht Kaliumuranylchlorid in trockenem H, so lange HCl entweicht, und entfernt KCl und unzers. Salz durch Waschen mit Wasser. ARFVEDSON. — 7. Durch Reduktion von  $UO_3$ ,  $UO_2Cl_2$ ,  $UO_2Br_2$  durch H bei verschiedenen Temp. entstehen verschiedene Modifikationen von  $UO_2$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 448; *C.-B.* **1904** II, 295). — 8. Beim Glühen von Uranyl nitrat, PELIGOT, oder von Uranosulfat, EBELMEN, HERMANN, in Wasserstoff. — 9.  $U_2O_5$  wird reduziert durch Erhitzen mit S, EBELMEN, oder mit S und  $NH_4Cl$ , HERMANN (*Uranverbb.*, Göttingen **1861**, 17; *J. B.* **1861**, 258). — 10. Beim Schmelzen des Natriumuranats mit gleich viel  $NH_4Cl$  und S, bis die Masse ruhig fließt. Ausziehen mit W. läßt dann kleine Kristalle von  $UO_2$  zurück. HERMANN. — 11. Beim Glühen von  $UO_3$  oder  $U_3O_8$  in trockenem, mit  $CS_2$ -Dampf beladenem Kohlendioxyd. HERMANN. — 12. Beim Erhitzen von Uranosulfat mit  $K_2S_5$  auf  $200^0$  im bedeckten Tiegel. HERMANN.

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Nach (1) unter  $\alpha^1$ ) oktaedrische Kristalle von  $D_4$  mindestens gleich 10.95 (möglicherweise gleich 11, bezogen auf den leeren Raum), HILLEBRAND (*Z. anorg. Chem.* **3**, 243; *J. B.* **1893**, 585); beim Erhitzen von  $UFl_6, 2HF1$  [s. dieses] schwarze glänzende Kristalle, DITTE; nach (4) unter  $\alpha^1$ ) metallglänzende Schuppen, PELIGOT, schwarzes Kristallpulver, WÖHLER; nach (5) unter  $\alpha^1$ ) rötlichbraun, frei von N und Cl, SMITH u. MATTHEWS; nach (6) unter  $\alpha^1$ ) sehr rein, die reinsten Kristalle rötlich und u. Mk. durchscheinend, COLANI; nach (7) unter  $\alpha^1$ ) ziegelrote Masse. OECHSNER DE CONINCK. Nach (1) unter  $\alpha^2$ ) mkr. feine schwach metallglänzende eisengraue Nadeln, BUCHHOLZ; von D. 6.44; KLAPROTH; 6.94, RICHTER; 9.0. BUCHHOLZ. Höchst strengflüssig. BUCHHOLZ. Nach (3) unter  $\alpha^2$ ) bei niedriger Temp. hellzimmtbraun, äußerst pyrophorisch, PELIGOT; wenn bei Kirschrotglut gebildet, kupferrotes metallglänzendes, nicht pyrophorisches Kristallpulver von D. 10.15. Nach Oxydation an der Luft und Reduktion durch H erscheint es dunkelrot, nicht mehr metallglänzend. EBELMEN. Nach (4) unter  $\alpha^2$ ) leberbraun, ARFVEDSON, schwarz. LAUGIER; BOUDET. Nach (5) unter  $\alpha^2$ ) schwarzes glänzendes nicht pyrophorisches Pulver, u. Mk. kleine römische meistens auf den vier Ecken abgestumpfte Tafeln. ALOY. Nach (6) unter  $\alpha^2$ ) metallglänzendes Pulver aus mkr. regelmäßigen Oktaedern, welche an den Kanten ein wenig rotbraun durchscheinen und ein rotbraunes Pulver geben. ARFVEDSON. Nach (9) unter  $\alpha^2$ ) schwarzes Pulver. EBELMEN. — Best. des Mol.-Gew. durch vorsichtiges Glühen von  $UO_2Br_2$  ergibt im Mittel aus 5 Verss. 272.5, zusammen mit frühern Werten 272.38. Einzelwerte ber. nach der Proportion: Gew.  $UO_2Br_2$ : Gew.  $UO_2$  nach dem Glühen = Mol.-Gew.  $UO_2Br_2$ : Mol.-Gew.  $UO_2$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 1041; *C.-B.* **1908** I, 1607). Drei durch Zers. von Uranylchlorid mit H ausgeführte Best. ergeben im Gegensatz zu jenen Unterss. 270.3, 270.1, 270.4. OECHSNER DE CONINCK (*Bull.*

*Acad. Belg.* 1908, 163; *C.-B.* 1908 I, 2013). — Isomorphie von  $\text{UO}_2$  und  $\text{ThO}_2$ : HILLEBRAND.

7) *Chemisches Verhalten.* —  $\text{UO}_2$  zeigt stark basische Eigenschaften im Gegensatz zu  $\text{UO}_3$ . ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 290). — Bei niedriger Temp. gebildetes  $\text{UO}_2$  oxydiert sich äußerst leicht und unter Feuererscheinung zu schwarzem  $\text{U}_2\text{O}_5$ , PELIGOT, bei weiterem mäßigen Erhitzen an der Luft oder in O wird es zu grünem  $\text{U}_3\text{O}_8$ . In letzterem Falle nimmt es dabei um 3.71%, ARFVEDSON (3.69, BERZELIUS, 3.67. MARCHAND, 3.97, PELIGOT, 3.91, EBELMEN), an Gewicht zu (ber. 3.92). Werden 0.3363 g 15 Minuten über einer Bunsenflamme erhitzt, so nehmen sie um 0.0119 g zu, in weiteren 25 Min. um 0.0011 g, zusammen um 0.0130 g (ber. für den Übergang in  $\text{U}_3\text{O}_8$  0.0132 g). SMITH u. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 687). (Gibt ohne merkliche Erglühen an der Luft  $\text{U}_3\text{O}_8$ . SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, 1431; *J. B.* **1892**, 588). Im Knallgasegläse verbrennt es mit Funkensprühen. CLARKE (*Gillb.* **62**, (1819) 353). Das nach (4) unter  $\alpha^1$ ) oder (1) oder (4) unter  $\alpha^2$ ) bereitete dichte  $\text{UO}_2$  entzündet sich erst bei anfangendem Glühen und verglimmt unter Aufschwellen zu  $\text{U}_3\text{O}_8$ . BUCHHOLZ, ARFVEDSON, LECANU, CLARKE. [Vgl. a.  $\text{U}_2\text{O}_5$  (S. 1063).] Das nach (5) unter  $\alpha^2$ ) gewonnene wird erst durch langes Erhitzen auf Rotglut in  $\text{U}_3\text{O}_8$  verwandelt. ALOY. Das nach (7) unter  $\alpha^2$ ) bereitete ist gegen hohe Temp. beständig, geht beim Erhitzen in H allmählich in eine schwarze Modifikation über, gibt hierbei aber nur ganz geringe Spuren O ab. OECHSNER DE CONINCK. — Wasserdampf wird bei Rotglut unter B. von grünem  $\text{U}_3\text{O}_8$  zersetzt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 358). — Wird von NO unterhalb  $500^\circ$  unter ziemlich lebhaftem Erglühen zum schwarzen  $\text{U}_2\text{O}_5$  oxydiert. SABATIER u. SENDERENS. Nach (4) unter  $\alpha^2$ ) dargestelltes wird bei  $450^\circ$  durch  $\text{N}_2\text{O}$  nicht verändert, sonst entstehen bei  $500^\circ$   $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_2\text{O}_5$ .  $\text{NO}_2$  gibt bei  $500^\circ$  basisches Nitrat. SABATIER u. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 870; *Compt. rend.* **120**, 618; *J. B.* **1895**, 560; *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 348; *J. B.* **1896**, 411). — Glühen mit S wirkt nicht (fast nicht, LECANU) ein. EBELMEN.  $\text{H}_2\text{S}$  verändert beim Glühen nicht. ARFVEDSON. — Vereinigt sich bei Rotglut mit trockenem Cl zu  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ . PELIGOT. Das Gemisch mit Kohle liefert beim Erhitzen in Chlor  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{UCl}_4$ , PELIGOT, und  $\text{UCl}_5$ . ROSCOE. HCl verändert das glühende  $\text{UO}_2$  nicht, doch wird es dabei nicht pyrophorisch. PELIGOT. Bromdampf gibt beim Überleiten über das glühende Gemisch mit Kohle  $\text{UBr}_4$ . HERMANN. — Beim Glühen in  $\text{CS}_2$ -Dampf wird  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{US}_2$  gebildet, dagegen wirkt ein Gemisch von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$ -Dampf nicht. HERMANN. — K entzieht bei seiner Verdampftemp. keinen Sauerstoff. PLANTAMOUR (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 230). — Das nach (3) unter  $\alpha^2$ ) und besonders das nach (9) unter  $\alpha^2$ ), nicht aber das nach (6) unter  $\alpha^2$ ) dargestellte scheidet aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. Silber aus unter B. von Uranylнитrat. EBELMEN; SMITH u. SHINN (*Z. anorg. Chem.* **7**, 47; *J. Am. Chem. Soc.* **16**, 569; *J. B.* **1894**, 650). Vgl. b, a) und c). — Löst sich selbst beim Kochen nicht in verd. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wohl aber in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . PELIGOT. Die Lsg. entsteht nur bei Zusatz von etwas Wasser, H. ROSE; enthält sowohl Urano- als Uranylsalz. EBELMEN; H. ROSE. Das nach (5) unter  $\alpha^2$ ) erhaltene ist, wie die übrigen amorphen und krist. Modifikationen, wl. in verd. HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ALOY. Eine Lsg. von  $\text{UO}_2$  (nach (7) unter  $\alpha^2$ )) in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt nach Verd. durch W. mit wss. Methylamin einen braunflockigen Nd. Er ist sl. in verd. Säuren; verändert nach dem Waschen mit W. durch mehrstündiges Erhitzen mit W. sein Aussehen und verwandelt sich in eine schwere staubige, in verd. Säuren viel schwerer l. Modifikation, die dem ursprünglichen Nd. polymer ist. OECHSNER DE CONINCK. Die sauren Lsgg.,

die sich von  $\text{UO}_2$  ableiten, sind grün. VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, (1883) 140). Katalytischer Einfluß von  $\text{UO}_2$  auf den Zerfall von  $\text{SO}_3\text{HCl}$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : RUFF (*Ber.* **34**, 3509; *C.-B.* **1901** II, 1292). L. in  $\text{HNO}_3$  unter B. von Uranyl-nitrat. PELIGOT. Längeres Kochen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  löst  $\text{UO}_2$  nicht. H. ROSE.

	Berechnet	SMITH u. MATTHEWS nach ( $\alpha^1$ , 5) Mittel aus 2 Best.	Gefunden.	COLANI ( $\alpha^1$ , 6)
U	88.2	88.12		88.3

b) *Uranohydroxyde*. a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. [Vgl. a. unter c.)] —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  fällen aus den Uranosalzen gallertartige rotbraune Flocken, die beim Aufkochen der Fl., wohl durch Wasserverlust, schwarz und dichter werden. Ist der Nd. durch wiederholtes Kochen von anhängendem  $\text{NH}_3$  völlig befreit, so bleibt er an der Luft braun; ist er aber nur mit k. W. gewaschen, so enthält er noch  $\text{NH}_3$  und verwandelt sich dann an der Luft in gelbes Uranihydroxyd. — Ll. in verd. Säuren. PELIGOT. Scheidet aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. sofort  $\text{Ag}_2\text{O}$  ab, wobei die Fl. durch Uranonitrat grün wird, dann färbt sie sich durch B. von Uranyl-nitrat gelb, indem  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu Metall reduziert wird. ISAMBERT (*Compt. rend.* **80**, 1087; *J. B.* **1875**, 223). Vgl. a., 7) und c).

β)  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $\text{U}(\text{OH})_4$ . — Krist.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  verwandelt sich in Berührung mit einer Lsg. von  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ , langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, in ein schwarzes kristallinisches Prod., während die Fl. farblos bleibt. Nach mehrmaligem Waschen mit sd. W. enthält die Verb. weder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch Alkali. — An der Luft mehrere Tage ohne sichtbare Veränderung haltbar. Erhitzen verwandelt vollständig in grünes  $\text{U}_3\text{O}_8$ . L. in verd. Säuren. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613).

	Berechnet	ALLOY Gefunden	
U	77.9	77.2	78.4
$\text{H}_2\text{O}$	11.6	12.0	11.4

c) *Uranosalze*. — Die l. Salze werden durch Auflösen des Uranohydroxyds in Säuren, das wasserfreie  $\text{UCl}_4$  wird durch Glühen eines Gemenges von einem der Uranoxyde mit Kohle in trockenem Cl erhalten. Die unl. Salze werden durch Fällen der Lsg. des  $\text{UCl}_4$  mit dem Alkalisalze der betreffenden Säure oder mit der freien Säure dargestellt. Uranooxalat scheidet sich aus Uranyl-nitrat enthaltender Oxalsäure-Lsg. bei der (unter B. von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure erfolgenden) Zers. im Sonnenlichte aus. W. SEEKAMP (*Ann.* **122**, 113; *J. B.* **1862**, 275). [S. a. Uranouranihydroxyd (S. 1069) und Uranihydroxyd (S. 1072)]. Lsgg. von  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  und  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  gehen bei der Reduktion durch Zn in die Uranosalze über. ZIMMERMANN (*Ann.* **216**, (1883) 10).

Alle Uranosalze sind grünweiß oder grün. — Gehen in Lsg. beim Stehen an der Luft in Uranyl-salze über, beim Vermischen mit k.  $\text{HNO}_3$  und in Berührung mit Gold- oder Silbersalzen unter Fällung dieser Metalle. PELIGOT. [Vgl. a., 7) und b., α.)] In saurer Lsg. längere Zeit luftbeständig. ZIMMERMANN.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wird durch gelöste Uranosalze ebenso schnell wie durch Ferrosalze entfärbt, H. ROSE; Ferrisalze werden schon in der Kälte, beim Kochen sofort, zu Ferrosalzen reduziert. ARENDT u. KNOP (*C.-B.* **1857**, 165). —  $\text{H}_2\text{S}$  fällt nicht. H. ROSE. Überschüssiges  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällt aus wss.  $\text{UCl}_4$  unter Freiwerden von  $\text{SO}_2$  ein graugrünes Gemenge von S und basischem Uranosulfid.

RAMMELSBURG. Fast neutrale Uranosalz-Lsgg. geben mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uranfremde Niederschläge. REMELÉ (*Pogg.* **125**, (1865) 237).

Die älteren Angaben über die Rkk. der Uranosalze [siehe ds. Handb., 6. Aufl., Heidelberg 1897, II, **2**, 377] sind größtenteils unrichtig, da sie sich fast durchweg auf uranylhaltige Verbb. beziehen. — KOH und NaOH geben einen voluminösen hellgrünen, im Überschuß des Fällungsmittels unl. Nd. von U(OH)<sub>4</sub>. Dieser verändert sich bei Luftzutritt äußerst schnell, indem er zunächst in braunschwarzes Uranuranhydroxyd übergeht, das sich nach einiger Zeit in gelbes Kalium- bzw. Natriumuranat verwandelt. NH<sub>3</sub> verhält sich ähnlich.

ZIMMERMANN. Wird der [durch UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> dunkelbraune] Nd. mit sehr viel NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. gekocht, so färbt er sich unter Oxydation gelb. Mit sehr viel NH<sub>4</sub>Cl versetzte uranysalzhaltige Uranosalz-Lsg. scheidet mit NH<sub>3</sub> gelbes Ammoniumuranat ab. H. ROSE. — K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geben (unter Entw. von CO<sub>2</sub>, RAMMELSBURG) einen weißgrünen voluminösen Nd. H. ROSE; ZIMMERMANN. Er ist wl. in gesättigter Alkalikarbonat-Lsg., etwas mehr in Alkalibikarbonat, H. ROSE, II. in Ammoniumcarbonat. PELIGOT. Der gewaschene und getrocknete Nd. ist Uranhydroxyd. RAMMELSBURG. Der Nd. wird beim Erwärmen durch Oxydation dunkel. Der durch primäre Alkalikarbonate erzeugte weißgrüne Nd. löst sich im Überschuß des Fällungsmittels leicht auf, wird beim Erwärmen aber unter teilweiser Oxydation wieder abgeschieden. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ruft einen weißgrünen, in überschüssigem Reagens ll., auch beim Erwärmen nicht mehr auftretenden Nd. hervor. ZIMMERMANN. CaCO<sub>3</sub> fällt Uranhydroxyd, PELIGOT, BaCO<sub>3</sub> schon in der Kälte vollständig. H. ROSE; ZIMMERMANN. — Oxalsäure gibt in nicht zu sauren Lsgg. einen weißlich- oder graugrünen Nd., KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> einen weit geringeren. RAMMELSBURG; H. ROSE. — Ammoniumsulfid bewirkt einen hellgrünen, sehr schnell sich dunkelbraun färbenden Nd., welcher beim Kochen schwarz wird. — Ein Zusatz von genügend Weinsäure verhindert die Erzeugung eines Nd. durch Alkalihydroxyde, NH<sub>3</sub> und Ammoniumsulfid, H. ROSE. ZIMMERMANN, ohne daß die Fl. dunkel gefärbt wird. ZIMMERMANN. Erst nach längerer Zeit entsteht bei Ggw. von KOH oder von sehr viel NH<sub>3</sub> ein dunkelbrauner Nd., der in Ammoniumcarbonat l. ist, und dessen dunkle Lsg. an der Luft gelb wird. Der bei Ggw. von überschüssigem Ammoniumsulfid nach einiger Zeit entstehende schwarzbraune Nd. kann allmählich rotbraun oder rot werden. [Vgl. Uranysalze.] H. ROSE. — K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> erzeugt sofort einen gelbgrünen Nd., der sich allmählich durch Oxydation rotbraun färbt. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> bewirkt sogleich (nach einiger Zeit. H. ROSE) einen rotbraunen Nd. (Da K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> Uranysalze als rotbraunes Ferrocyd fällt, so scheint also K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ebenso wie durch Ferro- auch durch Uranosalze zunächst zu K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> reduziert zu werden, das dann mit den gebildeten Uranysalzen die charakteristische rotbraune Verb. eingeht.) ZIMMERMANN. — Galläpfeltinktur färbt rotbraun. BERZELIUS. — Flammenreaktionen wie bei den Uranysalzen. — Uranosulfat als „Induktor“ (Katalysator) bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen: LUTHER u. RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **54**, 1; C.-B. 1907 II, 376).

**III. Uranouranioxyde.** A. 3UO<sub>2</sub>, 2UO<sub>3</sub>. Bzw. U<sub>3</sub>(O<sub>6</sub>U)<sub>2</sub>(?) — Als ein Abkömmling dieser hypothetischen Verb. kann der *Cleveit* [siehe unter Pb und U] aufgefaßt werden. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 202).

B. U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(?). *Schwarzes Uranouranioxyd.* — [In der französischen Literatur vielfach U<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (für U=120) geschrieben.] Aufzufassen als UO<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)O. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 100). Das nach (3) unter II, a, a<sup>2</sup>) dargestellte UO<sub>2</sub> färbt sich beim Erhitzen auf 150° bis 200° unter Aufnahme von O schwarz und wird erst nach etwa 12-stündigem Erhitzen zu grünem U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Der so gebildete schwarze Körper ist daher nur ein Gemenge. EBELMEN. [Vgl. hierzu a. Darst. (3).] Das Dasein von U<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ist zu bezweifeln. REMELÉ (*Pogg.* **59**, (1843) 124, 126); RAMMELSBURG (*Pogg.* **59**, (1843) 5). Ist lediglich ein Gemenge, welches vorwiegend aus U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit mehr oder weniger UO<sub>2</sub> besteht, ohne bestimmte Zus. Aus dem Nachlasse ZIMMERMANN'S mitgeteilt von ALIBEGOFF u. KRÜSS (*Ann.* **232**, (1885)

273; *J. B.* 1886, 436). Ist nur ein Gemenge von UO<sub>2</sub> mit U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. [Näheres bei U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, S. 1068.] A. COLANI. — 1. Durch Glühen des grünen U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. [Vorsichtsmaßregeln wie bei (2).] — 2. Durch Glühen von Uranylнитrat. Damit beim Erkalten nicht wieder O aufgenommen werden kann, stellt man den glühenden Tiegel gut verschlossen auf eine dicke Metallplatte, die ihn rasch abkühlt. PELIGOT. — 3. Das nach WÖHLER [(4) unter II, a, α<sup>1</sup>] dargestellte UO<sub>2</sub> nimmt, wenn es als feines Pulver bei Luftzutritt sehr scharf erhitzt, dann schnell abgekühlt wird, 2,96 % O auf (ber. für U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 2,94). DRENCKMANN (*Z. ges. Naturw.* 17, 126; *J. B.* 1861, 255). — 4. Aus Uranylнитrat durch Elektrolyse mit 1 Amp. OECHSNER DE CONINCK u. CAMO (*Bull. Acad. Belg.* 1901, 321; *C.-B.* 1901 II, 175). — 5. Durch Glühen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O im Graphittiegel. JANDA (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* 49, 325, 340; *J. B.* 1901 II, 266). — 6. Wie U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [vgl. dieses] bei schnellem Glühen von (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [7] 28, 5; *C.-B.* 1903, 639). — 7. Bei den verschiedenen Verff. zur Darst. von UCl<sub>4</sub> hinterbleibt in der Verbrennungsröhre schwarzes kristallinisches U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59).

Schwarzes Pulver, oder nach (2) dichte, harte und spröde, glasglänzende schwarze Masse. DRENCKMANN. Das nach (2) dargestellte U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nahm bei schwachem Glühen an der Luft nicht oder nur um 0,04 % an Gewicht zu. RAMMELSBERG. Dies hat nach DRENCKMANN seinen Grund in der dichten Beschaffenheit dieses U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; gepulvert und mäßig an der Luft erhitzt, nimmt es unter grünlicher Färbung stets an Gewicht zu. DRENCKMANN. Auch an der Luft gelinde geglüht und dadurch in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> übergeführtes U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verliert bei heftigem Glühen im Windofen nur 0,09 %. RAMMELSBERG. Wahrscheinlich wirkte dabei das CO reduzierend. GMELIN. Auch so beobachtete DRENCKMANN einen Verlust von etwa 1 % (ber. 0,93), und das gebildete schwarze U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> änderte beim Befeuchten mit HNO<sub>3</sub>, starkem Glühen und schnellem Erkalten sein Gewicht nicht. Sehr beständig im Gegensatz zu UO<sub>2</sub>. Geht durch Reduktion mit H bei hoher Temp. in UO<sub>2</sub> über. OECHSNER DE CONINCK u. CAMO. — Verliert beim Glühen in trockenem H 2,93 % (ber. 2,86) O und wird zu UO<sub>2</sub>. PELIGOT. — Löst sich in Säuren zu einem Gemenge von Urano- und Uranylsalz. PELIGOT. Essigsäure zieht UO<sub>2</sub> aus und läßt UO<sub>2</sub> als schwarzes Pulver zurück. Die Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert beim langsamen Einengen ein deutlich unterscheidbares Uranylsalz. COLANI.

Gef. 86,7 % U (ber. für UO<sub>2</sub> 88,2, für U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 84,9). COLANI.

C. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Grünes Uranouranioxyd*. — Ist als UO<sub>2</sub>·2(UO<sub>2</sub>)O aufzufassen. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1885, 100). — a) *Wasserfrei*. — Findet sich unrein als *Uranpechblende* oder *Uraninit*. — α) *Bildung*. — Aus U, allen seinen Oxyden, Uranoxydammoniak, NH<sub>3</sub>-haltigem Uranihydroxyd, Ammoniumuranylkarbonat, Uranylнитrat und den meisten anderen Uransalzen mit flüchtigen oder sich in flüchtige Verbb. zers. Säuren durch einige Zeit dauerndes schwaches Glühen an der Luft. [Näheres in den betreffenden Abschnitten.] — 2. Beim Rotglühen des UO<sub>2</sub> in Wasserdampf. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 358).

β) *Darstellung*. — 1. Die HCl-Lsg. von Uranylhydroxyd des Handels wird mit H<sub>2</sub>S in der Wärme gesättigt und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Das Filtrat von dem Nd., der As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und geringe Mengen anderer Metallsulfide enthält, wird mit NH<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Überschuß versetzt; nach kurzem Erwärmen wird noch Ammoniumsulfid zugesetzt. Die von einem Nd. abfiltrierte Lsg. wird mit HCl übersättigt, das gelöste CO<sub>2</sub> durch Kochen der Fl. ausgetrieben, und U durch NH<sub>3</sub> und Ammoniumsulfid als schokoladenbraunes UO<sub>2</sub>S gefällt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird das meiste Ammoniumsulfid zers., das Gemenge von UO<sub>2</sub> und S abfiltriert und

nach dem Auswaschen mit W. heftig über dem Gebläse geglüht. Das so erhaltene U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> wird in HNO<sub>3</sub> gelöst, die (filtrierte) Uranylнитrat-Lsg. bis zur Kristallisation abgedampft, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Ae. gelöst, das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand stark geglüht und das entstandene U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nochmals wie zuvor behandelt. ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 288). — 2. Durch Glühen von UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in einem Porzellengefäß sehr rein. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 606; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 267). — 3. Bei schnellem Glühen von (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354). — 4. Durch Reduktion von reinem Uranylacetat in H bis zu UO<sub>2</sub> und darauffolgendes Behandeln mit HNO<sub>3</sub> und Glühen. DONATH (*Ber.* **12**, (1879) 742).

5. Aus der Pechblende, die neben sehr wechselnden Mengen U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> enthalten kann: SiO<sub>2</sub>, Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Bi, Pb, Mn, As, Sb, S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, zuweilen auch Se, V, W, Mo. — Die technische Aufarbeitung der Pechblende bezweckt die Darst. von Natriumuranat oder von (natriumhaltigen) Ammoniumuranat. Im Laboratorium werden Ammoniumuranat, UO<sub>2</sub> oder Uranylнитrat dargestellt, die beim Rösten grünes U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> liefern. Natriumuranat, überhaupt UO<sub>3</sub>, das Alkalihydroxyd enthält, muß zuerst von diesem befreit werden. Dies geschieht schwierig durch Auflösen in HCl und Fällen mit NH<sub>3</sub> [nach ARENDT u. KNOP (*C.-B.* **1857**, 163) ist dazu wenigstens dreimaliges Auflösen und Fällen nötig], leicht durch vorsichtiges Glühen mit NH<sub>4</sub>Cl im H-Strome, H. ROSE, durch Erhitzen mit derselben Menge NH<sub>4</sub>Cl und S, HERMANN, oder durch Auflösen in HCl, Abdampfen und Glühen des Rückstandes für sich, PELIGOT, in Wasserstoff, ARFYEDSON, EBELMEN, oder mit NH<sub>4</sub>Cl und NaCl. WÖHLER. Die Schmelze hinterläßt in allen Fällen beim Ausziehen mit W. alkalifreies UO<sub>2</sub>, das durch Rösten U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> liefert. Enthielt das Natriumuranat fremde Metalle, so gehen diese meist in das UO<sub>2</sub> über. Dieses ist daher durch Digerieren mit konz. HCl, die UO<sub>2</sub> nicht angreift, oder nach dem Auflösen in HNO<sub>3</sub> auf unten zu erwähnende Weise zu reinigen. Man scheidet Fe und Al aus der HNO<sub>3</sub>-Lsg. durch Fällen mit NH<sub>3</sub>, Auflösen des Nd. in Essigsäure, Versetzen mit Ammoniumkarbonat bis zur eben bleibenden Trübung und Kochen aus. Die filtrierte Lsg. enthält nur Uran; durch Ausfällen mit NH<sub>3</sub>, Kochen und Glühen des abgeschiedenen Ammoniumuranats an der Luft wird U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> rein erhalten. ARENDT u. KNOP. Man scheidet durch wenig Ammoniumsulfid aus der Lösung in Ammoniumkarbonat uranfrees FeS ab. PISANI (*Compt. rend.* **52**, 106; *J. B.* **1861**, 862).

##### 5, a. Aufarbeitung der Pechblende auf Natriumuranat oder Ammoniumuranat.

— 1. Im großen wird das fein gemahlene Erz tot geröstet, um den größten Teil des S und As zu verflüchtigen, dann nach einigem Abkühlen mit 1.5% geglühtem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2% NaNO<sub>3</sub> gut geröstet, um U in UO<sub>3</sub>, V, Mo, W und As in Natriumsalze überzuführen. Beim Ausziehen mit h. W. gehen letztere in Lsg., während das Natriumuranat mit den anderen fremden Metallen und Erden ungelöst bleibt. Der Rückstand wird mit h. W. zu einem dünnen Brei angerührt, dann mit etwa 20% seines Gew. an arsenfreier konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit 1% HNO<sub>3</sub> unter Umrühren versetzt. Es bildet sich eine Lsg., die hauptsächlich Uranylsulfat nebst anderen Sulfaten enthält, und ein Rückstand, der vornehmlich SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> und zuweilen Ag enthält, und welcher von der Lsg. getrennt und gewaschen wird. Die Lsg. wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt, die zwar anfangs das U mit den fremden Metallen und Erden ausfällt, im Überschuß aber wieder zu Natriumuranylcarbonat auflöst. Man erwärmt die gelbe Lsg., um Bikarbonate (von Ca, Fe) zu zersetzen, läßt absetzen, kocht die klare Fl. und versetzt sie während des Kochens, entweder zur Darst. des lichtgelben Natriumuranats mit sehr verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis CO<sub>2</sub> völlig entwichen und sämtliches U gefällt ist;

oder zur Darst. des orangegelben Natriumuranats mit NaOH; oder zur Darst. des Ammoniumuranats mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis CO<sub>2</sub> völlig entfernt ist. In letzterem Falle entweicht auch Ammoniumkarbonat. Natriumuranat wird mit h. W., Ammoniumuranat mit h. W. und wenig eisenfreiem NH<sub>4</sub>Cl gewaschen. VYSOKY (*Dingl.* **181**, 448; *J. B.* **1866**, 840). Dieses Verf. gründet sich auf Verss. von PATERA (*Ber. Wien. Akad.* **1849**, 353; *J. prakt. Chem.* **51**, (1850) 122; *Ber. Wien. Akad.* **11**, (1853) 842; *Dingl.* **141**, (1856) 372; *J. B.* **1849**, 274; **1850**, 313; **1853**, 740; **1856**, 380), GISEKE (*Arch. Pharm.* [2] **69**, 150; *J. B.* **1852**, 779), VYSOKY (*Dingl.* **155**, 305; *J. B.* **1860**, 698), ANTHON (*Dingl.* **156**, 207; *J. B.* **1860**, 698). Vgl. a. KESSLER (*J. Pharm.* [3] **31**, 182; *J. B.* **1857**, 199). Über Wiedergewinnung des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und des NaOH s. MANN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **23**, 2; *C.-B.* **1875**, 83). — 2. Man digeriert das fein geriebene Erz mit mäßig verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter allmählichem Zusatz von etwas HNO<sub>3</sub>, bis es in ein weißes Pulver verwandelt und teilweise gelöst ist, raucht die meiste überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab, digeriert mit viel W. und filtriert von dem weißen Rückstande, der aus SiO<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub> und basischem Wismutsulfat und -arsenat besteht, ab. Die Lsg. wird bei etwa 60° und zuletzt in der Kälte mit H<sub>2</sub>S gesättigt, 24 Stunden hingestellt und nach dem Abdunsten des Gases von den Sulfiden des As, Sb, Cu, Pb und Bi abfiltriert. Nachdem durch rauchende HNO<sub>3</sub>, FeO [und UO<sub>2</sub>] oxydiert sind, fällt man mit überschüssigem NH<sub>3</sub>, wodurch ein braungelber Nd. von UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> und Fe(OH)<sub>3</sub>, mit etwas Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, CaO und MgO, erhalten wird. Der Nd. wird gewaschen, mit einer h., mit NH<sub>3</sub> versetzten Ammoniumkarbonat-Lsg. übergossen und damit erwärmt, bis er braun geworden ist. Man filtriert die entstandene Uranyl-Lsg. noch heiß ab, worauf sie beim Erkalten und Stehen Kristalle von Ammoniumuranylkarbonat abscheidet. Diese werden einige Mal mit k. W. gewaschen und an der Luft geglüht. Aus der mit dem Waschwasser vermischten Mutterlauge fällt man durch tropfenweise zugesetztes farbloses Ammoniumsulfid das Co, Ni und Zn, und kocht die abfiltrierte Lsg., bis CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> fast völlig verflüchtigt sind, und bis U völlig als NH<sub>3</sub>-haltiges UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> abgeschieden ist. Es wird mit W., zuletzt mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. gewaschen, an der Luft geglüht und von noch vorhandenem CaO oder MgO durch Digerieren mit verd. HCl befreit. WÖHLER (*Mineralanalyse, Göttingen 1861*, 156). Durch diese Digestion mit HCl wird auch etwa vorhandenes V teilweise gelöst. Völlige Reinigung von V ist nur durch Auflösen von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in HNO<sub>3</sub> und Umkrystallisieren des Uranylnitrats zu erreichen. BOLTON (*Am. Chemist* **1876**, 363; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 295). Über ältere, weniger vollkommene Verff. siehe ARFVEDSON (*Pogg.* **1**, (1824) 245), WITTSTEIN (*Repert.* **63**, (1833) 231), LECANU u. SERBAT (*J. Pharm.* **11**, (1825) 141, 279; *Schw.* **44**, (1825) 35), PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **58**, (1835) 202), WERNER (*J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 381); auch ds. Handbuch 4. Aufl., 2, 596.

5,β. *Aufarbeitung der Pechblende auf Uranylnitrat.* — 1. Man behandelt das fein gepulverte und geröstete Erz mit HNO<sub>3</sub>, dampft zur Trockne ein, übergießt den Rückstand mit W., filtriert von dem ziegelroten, aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ferriarsenat, PbSO<sub>4</sub> [SiO<sub>2</sub> u. a.] bestehenden Rückstande ab, dampft die grüngelbe Lsg. stark ein, läßt das beim Erkalten und Stehen angeschlossene Uranylnitrat abtropfen, wäscht es mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Es wird durch Umkrystallisieren aus Ae., dann noch aus h. W. gereinigt. Aus den Mutterlauge lassen sich nach dem Ausfällen mit H<sub>2</sub>S, dem Eindampfen und Wiederauflösen, wobei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgeschieden wird, noch mehr Kristalle erhalten. PELIGOT. — 2. Man befreit durch Digerieren mit verd. HCl die Pechblende von Beimengungen (CaCO<sub>3</sub>, MgO, MnO und CuO), wäscht mit sd. W., glüht heftig mit Kohle, wodurch ein Teil des S und As entfernt wird, zieht aus der erkalteten M. durch konz. HCl Blei, Fe und etwas Cu (ohne sämtliches U, das durch C

zu UO<sub>2</sub> reduziert ist) aus, wäscht mit viel W. und röstet, um den übrigen S und einen Teil des As zu entfernen. Hierauf behandelt man die M. mit HNO<sub>3</sub>, die Quarzsand und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ungelöst läßt, dampft die noch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, U, As, Pb, Fe, Cu und sogar Sb enthaltende Lsg. fast bis zur Trockne ab, löst den Rückstand wieder in sd. W., wobei das meiste Fe und As als Ferriarsenat zurückbleibt, kocht das Filtrat mit SO<sub>2</sub>, fällt den Rest des As nebst Cu, Pb [und Sb] durch H<sub>2</sub>S, dampft das noch UO<sub>3</sub>, etwas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Filtrat ab, löst in W., wobei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückbleibt, und reinigt das Uranylнитrat durch mehrmaliges Kristallisieren. Aus den Mutterlaugen schlägt man durch behutsamen Zusatz von NH<sub>3</sub> ein Gemenge von Fe(OH)<sub>3</sub> mit Al(OH)<sub>3</sub> nieder, dann aus dem Filtrat durch überschüssiges NH<sub>3</sub> das UO<sub>3</sub>, welches gegläht, durch k. HCl von CaO, MgO und MnO befreit, gewaschen, in HNO<sub>3</sub> gelöst und als Uranylнитrat zum Kristallisieren gebracht wird. — Um aus dem erhaltenen Nitrat völlig reines U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zu erhalten, löst man es in wenig W., fällt mit h. konz. Oxalsäure, wäscht das Uranyloxalat mit sd. W., reduziert es durch Glühen bei Luftabschluß zu UO<sub>2</sub>, digeriert letzteres mit konz. HCl, wäscht mit W., löst in HNO<sub>3</sub>, bringt zur Kristallisation, fällt die Lsg. der Kristalle wieder mit Oxalsäure, wäscht den Nd. wieder mit h. W. und glüht an der Luft. EBELMEN. — WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 210) löst das Erz in h. verd. HNO<sub>3</sub>, fällt das Filtrat mit H<sub>2</sub>S, dampft die filtrierte Fl. zur Trockne, zieht mit W. das Uranylнитrat aus, reinigt es durch Unkristallisieren und erhitzt die Kristalle, bis UO<sub>3</sub> reduziert zu werden anfängt. Es wird durch Erwärmen mit Essigsäure in das beim Erkalten schön kristallisierende Uranylacetat verwandelt, welches man an der Luft glüht. Vgl. a. VON HALLER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 1853, 3, 557; *J. B.* 1853, 740).

5.7. *Aufarbeitung der Pechblende auf Uranooxyd.* — Man digeriert das fein gepulverte Erz mit konz. HCl unter Zusatz von etwas HNO<sub>3</sub>, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit viel h. Wasser. Die Lsg. wird mit konz. NH<sub>4</sub>Cl- und NaCl-Lsg. zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit der gleichen Menge NH<sub>4</sub>Cl und NaCl bis zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene M. mit h. W. und konz. HCl digeriert. Es hinterbleibt reines UO<sub>2</sub> in schönen Oktaedern. H. HERMANN.

6. Aus dem bei Phosphorsäurebestimmungen erhaltenen unreinen Uranylphosphat. — Zur Darst. reiner Uranverbindungen dient: a) Fälln der HCl-Lsg. mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> und wenig Leimlösung und Zers. des Uranylferrocyanids mit eben hinreichendem NaOH. KNOP (*C.-B.* 1865, 161; *J. B.* 1865, 223). — β) Digerieren der HNO<sub>3</sub>-Lsg. mit Zinn, Abfiltrieren des Stanniphosphats und der Metazinnsäure und Kristallisation des Uranylнитrats. HEINTZ (*Ann.* 151, 216; *J. B.* 1869, 286). — γ) Versetzen der HCl- oder HNO<sub>3</sub>-Lsg. mit FeCl<sub>3</sub>, dann mit überschüssigem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Abfiltrieren des Ferriphosphats und des Fe(OH)<sub>3</sub>. REICHARDT (*Z. anal. Chem.* 8, 116; *J. B.* 1869, 916). — δ) Die breiige M. der Rückstände wird in der Siedhitze mit so viel krist. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, bis der Nd. im wesentlichen gelöst ist. Nach dem Erkalten setzt man, ohne zu filtrieren, NH<sub>3</sub> zu, bis die Fl. danach riecht und dann unter Umrühren eine Mischung gleicher Teile (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und MgSO<sub>4</sub>, bis H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> völlig gefällt ist. Nach 12 Std. wird die Fl. abgehebert, der Rückstand mit NH<sub>3</sub>-haltigem W. gewaschen und filtriert. Die vereinigten alkal. Fl. werden mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert und durch Kochen von CO<sub>2</sub> völlig befreit. Man fällt in der Hitze durch NH<sub>3</sub> Ammoniumuranat, reinigt durch Dekantieren mit h., zuletzt mit ammoniumsalzhaltigem W., löst in überschüssiger HNO<sub>3</sub> und dampft zur Kristallisation ein. LAUBE (*Z. angew. Chem.* 1889, 575; *C.-B.* 1889 II, 907). — ε) Zers. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. durch anhaltendes Kochen mit NaOH, Lösen des Natriumuranats in wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Einleiten von CO<sub>2</sub>, Eindampfen des Filtrats, Erhitzen des Rückstandes auf 400° und Ausziehen mit Wasser. JANI (*C.-B.* 1871, 219; *J. B.* 1871, 331). — ζ) Versetzen der h. HCl-Lsg. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Abscheidung der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aus dem Filtrat mit Magnesiamischung, REICHARDT (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 310; *J. B.* 1873, 924), oder Lösen der gewaschenen Rückstände in Ammoniumkarbonat und Fälln mit Magnesiamischung. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* 15, (1876) 292). — η) Glühen mit verkohltm Seignettesalz, WERTHER (*J. prakt. Chem.* 43, (1848) 321), in einem mit Kreide ausgestrichenen Tiegel, MOHR (*Titirbuch*, 2. Aufl., 391), und Ausziehen mit W., oder einfach Glühen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und etwas Holzkohlenpulver. STROHMER (*Dingl.* 225,

561; C.-B. 1877, 744; *Organ Rübenzuck.-Ind. Oesterr.-ungar. Monarchie* 1877, Juniheft; *Z. anal. Chem.* 17, (1878) 84. In beiden Fällen bleibt UO<sub>3</sub> zurück. Es wird zur Trennung von Fe in HNO<sub>3</sub> enthaltender HCl gelöst, die Lsg. mit NH<sub>3</sub> gefällt und der Nd. durch eine gesättigte Lsg. von Ammoniumkarbonat in sich lösendes Ammoniumuranylkarbonat und zurück bleibendes Fe(OH)<sub>3</sub> zerlegt. STROHMER.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Grün. MOISSAN. Dunkelolivengrünes sammtartiges Pulver, PELIGOT; die Farbe wechselt je nach der Darst. von tief dunkelgrün bis intensiv olivengrün. REMELÉ (*Pogg.* 124, (1865) 126) Grünschwartz. VON DER PFORDTEN (*Ann.* 222, (1883) 140). Die Farbe ist für die Reinheit nicht entscheidend; selbst reinstes U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ist oft völlig schwarz. Strich auf unglasiertem Porzellan aber stets grün. ZIMMERMANN bei ALIBEGOFF u. KRÜSS (*Ann.* 232, (1885) 273; *J. B.* 1886, 436). Durch Glühen des Ammoniumuranats wird es hellolivengrün, REMELÉ, in schwarzen, sehr harten Stücken erhalten, die ein schmutzigrünes Pulver geben. ARFVEDSON. — Spez. Gew. 7.193, KARSTEN; 7.31. EBELMEN. — Spez. Wärme (des nach (4) dargestellten; Mittel aus vier Best. im BUNSEN'schen Eiskalorimeter) 0.07979. Dieser Mittelwert ist eher etwas zu klein als zu groß. DONATH (*Ber.* 12, (1879) 742). Zu den an diese Zahl geknüpften Ansichten DONATHS über die Molekularwärme s. ZIMMERMANN (*Ann.* 216, (1883) 24). — Dissoziationsspannung [im Original genaue Beschreibung der Apparatur] in cm Hg bei t°:

t°	cm Hg	t°	cm Hg
625	1.5	965	16.9
685	2.1	990	20.8
745	2.9	1020	20.1 [?]
800	6.9	1055	24.8
850	10.8	1090	25.3
880	12.0	1125	28.1
940	15.7	1165	31.5

Genauere Schlüsse auf die Existenz eines U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lassen sich nicht ableiten, da die Methode bei diesen Temp. nicht genau genug ist, zu langsam verläuft, und da ferner die Zus. der fraglichen Oxide nicht genügend verschieden ist (O für U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 15.0%, U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 14.2, UO<sub>2</sub> 11.7) [vgl. S. 1064]. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59). Wrkg. von Kathodenstrahlen bei JORISSON u. RINGER (*Chem. Weekbl.* 4, 242, 476; C.-B. 1907 I, 1773; II, 1221). — Als gepreßtes Pulver Nichtleiter der Elektrizität. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, 854; C.-B. 1902 II, 1493).

Die *Pechblende* findet sich selten krist., dann in Oktaedern des tesseralen Systems oder in kristallinisch körnigen Aggregaten (6.71 spez. Gew.), meist in amorphen, stengeligen und krummschaligen Massen. Spez. Gew. 6.4 bis 8. Härte 5.5. Grau, grünlich, bräunlich oder schwarz, halbmattschwarz- bis pechglänzend. Fast unsmelzbar. HCl greift kaum an. L. in HNO<sub>3</sub> gelb. DANA (*Syst.*, 5. Aufl., 154). Schmp. 1188°. M. R. CUSACK (*Proc. Ir. Acad.* 18, (1898) 309; *Bull. soc. franç. minér.* 21, (1898) 284).

δ) *Chemisches Verhalten.* — In hoher Temp. beständig, daher zur Best. des U vorzugsweise benutzt. RAMMELSBURG. Wird bei heftigem Glühen unter Verlust von 0.7% bis 1% O (ber. 0.94) zu schwarzem U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. PELIGOT. — Nur beständig, wenn es im O-Strome erhitzt war und in ihm auch erkaltete. Beim Glühen an der Luft und schnellem Erkalten verliert es eine kleine wechselnde Menge O, die sehr zunimmt beim Erkalten in einem indifferenten Gase. ZIMMERMANN bei ALIBEGOFF u. KRÜSS. [Vgl. a. Darst. (α<sup>1</sup>, 2) von UO<sub>2</sub>, S. 1059.] — Bei längerem Schmelzen von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit Boraxglas im Pt-Tiegel werden oktaedrische Kristallisationen erhalten, die um so weniger UO<sub>3</sub> und um so mehr, wesentlich, UO<sub>2</sub> aufweisen, je länger das Schmelzen fortgesetzt wurde. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 113, (1893) 41; *Z. Kryst.* 25, (1896) 283; *J. B.* 1895, 860). — Wird in der Glühhitze oder darunter durch K, Na, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, Kohle, BUCHOLZ, Wasserstoff, ARFVEDSON, Schwefel, EBEL-

MEN, durch CS<sub>2</sub>-Dampf (von CO<sub>2</sub> zugeführt), HERMANN, zu UO<sub>2</sub> reduziert. Im letzteren Falle verliert es 3.69 % O (ber. 3.77). HERMANN. K und Na wirken unter schwacher Feuererscheinung, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, H schnell und unter Erglühen. ARFVEDSON. Wird beim Erhitzen in reinem CS<sub>2</sub>-Dampf zu UO<sub>2</sub>, 2US<sub>2</sub>. HERMANN. — Liefert mit TIFl, wie mit den Fluoriden des K und Na, gelbe kristallinische Blättchen; bei TIFl ist die Rk. infolge seiner Flüchtigkeit schwierig. DITTE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 167). — Beim Erhitzen mit KClO<sub>3</sub> beginnt bei 390° O und reichlich Cl zu entweichen unter B. von Kaliumuranat. FOWLER u. GRANT (*J. Chem. Soc.* **57**, 275; *J. B.* **1890**, 446; *C.-B.* **1890** I, 665, 929). — Geglühtes U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> löst sich sehr langsam und spärlich in verd. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, leichter in konz., vollständig in (mit sehr wenig W. verd., H. ROSE) sd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ARFVEDSON. Durch Digerieren mit HCl wird hauptsächlich UO<sub>3</sub> ausgezogen. H. ROSE. HNO<sub>3</sub> löst leicht zu Uranylinitrat. ISAMBERT. Existiert in saurer Lsg. als solches nicht. VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, (1883) 140). Fein gepulvertes Uranpecherz ist l. bei Ggw. von KNO<sub>3</sub> in einer Lsg. von Citronensäure. BOLTON (*Chem. N.* **37**, 168; *J. B.* **1878**, 1198). — Scheidet, wenn auch nur sehr langsam, Ag aus AgNO<sub>3</sub>-Lsg. aus. ISAMBERT.

PELIGOT. EBELMEN. ARFVEDSON. BERZELIUS. MARCHAND.

3UO <sub>2</sub>	816	96.23					
20	32	3.77	3.82	3.76	3.54	3.56	3.55
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	848	100.00					

Analysen der Uranpechblende von KLAPROTH (*Beitr.* **2**, 197); RAMMELSBERG (*Pogg.* **59**, (1843) 35); THEYER bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., **2**, 176); EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, (1843) 498); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 326); PFAFF (*Schr.* **35**, (1822) 326); VON HAUER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1853**, 197); WHITNEY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **7**, (1849) 434); GENTH (*das.* **23**, (1857) 421); SCHEERER (*Pogg.* **72**, (1847) 561); BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **7**, 94; *J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 190); HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] **40**, (1890) 384; **42**, (1891) 390); s. a. DANA (*Syst.*, 5. Aufl., 155).

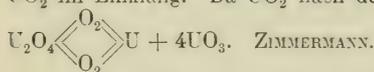
b) *Wasserhaltig.* — 1. Wird nach ARFVEDSON und BERZELIUS aus der Lsg. des U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in Säuren [vgl. oben] als dunkelgraugrüner, BERZELIUS, bisweilen auch purpurbrauner Nd. gefällt, der bei mehrstündigem Erhitzen mit der Fl. zu einem schweren Pulver zusammenfällt. Läßt beim Erhitzen U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zurück. Geht feucht an der Luft, falls noch Alkali anhängt, in gelbes Kaliumuranat über. Sll. in Säuren, außer wenn es durch Kochen dichter geworden ist. ARFVEDSON. Die Lsg. verhält sich wie ein Gemisch von Urano- und Uranylsalz. Aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder aus der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzten HCl-Lsg. fällt A. Uranosulfat, während Uranylsulfat mit rein gelber Farbe gelöst bleibt. Auch U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.xH<sub>2</sub>O selbst wird durch Ammoniumkarbonat-Lsg. in sich lösendes Ammoniumuranylkarbonat und in zurück bleibendes U(OH)<sub>4</sub> zerlegt. BERZELIUS. — 2. Fällt man wss. UCl<sub>4</sub> durch NH<sub>3</sub>, so zieht das gefällte U(OH)<sub>4</sub> beim Auswaschen O an und wird zu einem grünschwarzen Prod., das nach dem Trocknen in der Luftleere neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10.94 % H<sub>2</sub>O enthält, der Formel U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.6H<sub>2</sub>O entsprechend (ber. 11.3). RAMMELSBERG. — 3. Die Lsg. des Uranylloxalats setzt im Sonnenlichte violettbraune Flocken ab. Sammelt man diese, um sie vor Beimengung von UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> zu schützen, vor völliger Zers. des Oxalats und wäscht mit sd. W., so trocknen sie in warmer Luftleere zur festen schwarzen M. ein, welche beim Glühen in N ihr W. verliert, ohne das Aussehen zu verändern. Der Rückstand läßt sich zum grünen Pulver zerreiben, das beim Glühen an der Luft sein Gewicht nicht ändert. EBELMEN. [Vgl. a. B. der Uranosalze (S. 1062) und Uranylhydroxyd (S. 1072).] — 4. Durch Einw. des Sonnenlichts auf eine Lsg. von Uranylacetat in W., die mit Ae. versetzt ist, oder in 90 % ig. A. nach wenigen Minuten. Enthält nach

mehrmaligem Waschen mit sd. W. keine Essigsäure mehr. Amorph, flockig. L. in Säuren zu einer Mischung von Urano- und Uranylsalz. Die Methode der Fällung zur Überführung in eine bestimmte kristallinische Form blieb erfolglos, ebenso das Erhitzen im geschlossenen Rohr. Weniger oxydabel als das nach (3) dargestellte. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 368). — 5. Wie nach (4), aber ohne Zusatz von A. oder Ae., unter Gasentwicklung violettbraune Flocken. U. Mk. un- deutlich kristallinisch. ZEHENTER (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

D. U<sub>7</sub>O<sub>20</sub>. *Bzw.* UO<sub>2</sub>,6UO<sub>3</sub>. (?) — Noch nicht frei von H<sub>2</sub>O (wegen der leichten Zersetzlichkeit), sowie kleinen Mengen NH<sub>3</sub> und S erhalten. — Man läßt Uranylsulfid etwa 2 Monate unter Ammoniumsulfid bei Luftabschluß stehen, wobei die ursprüngliche chokoladenbraune Farbe nach und nach in eine schmutzigbraune, schwarzbraune und schließlich rein schwarze übergeht, filtriert, wäscht mit ausgekochtem W., trocknet bei 100°, zerreibt, entfernt S mit CS<sub>2</sub> und trocknet nochmals bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. — U. Mk. völlig amorph und von schmutzig schwarzer Farbe. Gibt beim Erhitzen im Röhrchen NH<sub>3</sub> und W. ab, nimmt bei etwa 270° eine gelbrote, bei noch höherer Temp. eine schwarzgrüne Farbe an. L. in Mineralsäuren beim Erwärmen unter Entw. von wenig H<sub>2</sub>S zu einer gelbgrünen Fl., aus der NH<sub>3</sub> einen voluminösen, bei auffallendem Licht schmutzig grauen, bei durchfallendem bräunlichen Nd. abscheidet (uranioxydhaltige Uranooxyd-Lsg.). Durch Essigsäure wird ein kleiner Teil gelöst, die Hauptmenge bleibt als schwarzes Pulver zurück und löst sich erst nach längerer Zeit auf. Ammoniumsulfid greift auch in der Wärme nicht an, d. h. man kann keine Farbenänderung bemerken. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> löst beim Erwärmen einen Teil auf. Alkalien verändern anscheinend nicht. KMnO<sub>4</sub> wird durch die Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfärbt. ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 204).

		ZIMMERMANN Gefunden	
U gesamt	84.16	83.97	84.05
U als UO <sub>2</sub>		10.5	15.44
O	14.44	14.95	15.57
NH <sub>4</sub>	0.99	0.77	0.35
S	0.39	0.30	0.14

Die Ergebnisse der Analysen sind auf das wasserfreie Prod. umgerechnet. Unter Vernachlässigung der kleinen Mengen S (wahrscheinlich als noch unverändertes UO<sub>2</sub>S) und NH<sub>3</sub> läßt sich als vermutliche Formel U<sub>7</sub>O<sub>20</sub> aufstellen. Damit steht auch die gef. Menge UO<sub>2</sub> im Einklang. Da UO<sub>2</sub> nach den Rkk. mit UO<sub>3</sub> zu U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> verbunden ist, so ergibt sich:



**IV. Urantrioxyd. Uransäure. UO<sub>3</sub>. Uranyloxyd. (UO<sub>2</sub>)O.** — [In der französischen Literatur auch als *Uransequioxyd*, U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnet]. — Ist als (UO<sub>2</sub>)O aufzufassen. PELIGOT. Diese Annahme wird, außer durch die Existenz von UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>), dadurch gestützt, daß weder UCl<sub>6</sub> noch UFl<sub>6</sub> [UFl<sub>6</sub> wurde erst später dargestellt], wohl aber UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und UO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> darstellbar sind, die mit anderen Chloriden und Fluoriden Salze liefern. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 100).

a) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt das nach (1) unter b, γ) dargestellte Uranyhydroxyd vorsichtig höchstens bis auf 300°. So dargestellt verliert es beim Rösten 1.89% bis 2.04% (ber. für U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 1.85). EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 199). — 2. Man erhitzt Ammoniumuranylkarbonat sehr allmählich auf 300° und erhält es längere Zeit bei dieser Temp. EBELMEN. Ganz rein aus dem nach (1) dargestellten Prod. durch Auflösen in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Eindampfen, Trocknen und tagelanges Erhitzen des Ammoniumuranylkarbonats im Luftstrom auf 300°, bis Lackmus nicht mehr gebläut wird. BRUNK (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 246). — 3. Man trocknet Uranylnitrat vorsichtig über freiem Feuer, pulvert den Rückstand und erhitzt ihn im Ölbad auf 250°, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. JACQUELAIN bei PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844)

549; *Pharm. C.-B.* 1845, 193); OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1904, 363; *C.-B.* 1904 I, 1640). — 4. Man erhitzt Ammoniumuranat (den gelben Nd., der durch  $\text{NH}_3$  in  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. entsteht) nach dem Trocknen und feinen Zerreiben im Erlenmeyer-Kolben im Ölbad auf  $250^\circ$ , etwa 50 g 30 Stunden lang. Im Sandbade ist die Temp. nicht gleichmäßig genug, sodaß am Boden des Gefäßes die Verb. leicht höher oxydiert wird. LIENAU (*Beiträge zur Kenntn. der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig)* 1898, 44).

Ziegelrot. EBELMEN. Orangefarbig, nach (3) rot. Die orangefarbige Modifikation wandelt sich schneller um. Hiernach wäre die rote Modifikation eine polymere Form der orangefarbigsten. Kryoskopische Verss. zur Ermittelung des Mol.-Gew. erfolglos. OECHSNER DE CONINCK. Nach (4) orangehell. LIENAU. — Scheint sich im Porzellanofenfeuer etwas zu verflüchtigen. ELSNER (*Chem.-techn. Mitth.* 1857/58, 36; *J. prakt. Chem.* 99, 257; *J. B.* 1866, 35). Zers. sich beim Glühen für sich in O und  $\text{U}_3\text{O}_8$ . EBELMEN; OECHSNER DE CONINCK. Liefert beim Erhitzen in O nachweisbare Mengen OZON, dessen B. durch zu hohe Temp. und geringe Verunreinigungen ( $\text{NH}_3$  bei Darst. (2)) beeinträchtigt wird, beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  bis zur Zers. moosgrünes  $\text{U}_3\text{O}_8$ . BRUNK. Beim Glühen in H oder in einem Gemenge von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$ -Dampf bleibt  $\text{UO}_2$  zurück. HERMANN. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff  $\text{UO}_2$ . P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 870; *Compt. rend.* 120, 618; *J. B.* 1895, 560). Einw. auf ein Pt-Blech, das als Kathode eines Entladungsrohres dient: WEHNELT (*Ann. Phys.* [4] 14, 425; *C.-B.* 1904 II, 580). Wird in trockenem HCl heller gelb, nach dem Verweilen in verflüssigtem löst es sich in Wasser. GORE (*Phil. Mag.* [4] 29, 541). In saurer Lsg. gelb. VON DER PFORDTEN. — Bei den höchsten Temp. der gewöhnlichen Öfen durch Kohle nicht reduzierbar; sofort bei  $3000^\circ$  im elektrischen Ofen zu U. In 10 Minuten 120 g leicht erhältlich. MOISSAN (*Compt. rend.* 115, 1031; *J. B.* 1892, 2646). Beschreibung von etwa 40 geeigneten elektrischen Öfen: MOISSAN (*Monit. scient.* [4] 9, 623; *J. B.* 1895, 648). —  $\text{CCl}_4$  oder ein Gemenge von CO und Cl verwandelt bei hoher Temp. in ein Gemisch von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{UCl}_6$ . [Vgl. bei Mo und W (Nachtrag zu S. 723/724 und Nachtrag zu S. 902).] QUANTIN (*Compt. rend.* 106, (1888) 1074). —  $\text{SiCl}_4$  gibt bei achtstündiger Einw. bei  $370^\circ$  bis  $380^\circ$   $\text{UCl}_4$ , Cl,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . RAUTER (*Ann.* 270, 254; *J. B.* 1892, 647). — Unl. in sd. wss. Kaliumtartrat. KAHLENBERG u. HILLYER (*Am. Chem. J.* 16, 94; *J. B.* 1894, 667). —  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert Uransäure in alkal., neutraler und selbst schwach saurer Lsg. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* 314, 311; *C.-B.* 1901 I, 499). [Über die Einw. bei Ggw. von Uranylsalz siehe unter U, K und S.]

	EBELMEN (1).		
$\text{U}_3\text{O}_8$	848	98.15	98.11
O	16	1.85	97.96
$\text{UO}_3$	864	100.00	

Enthält nach (1) dargestellt stets Spuren von  $\text{HNO}_3$ , nach (2) von  $\text{NH}_3$ . BRUNK.

b) *Wasserhaltig.* a) *Verschiedenes.* — In der Natur unrein als *Gummit*, *Eliasit* und *Pittinit*. — Die Hydrate des  $\text{UO}_2$  oder  $\text{U}_3\text{O}_8$  gehen in feuchtem Zustande an der Luft nur dann in die des  $\text{UO}_3$  über, wenn Alkali zugegen ist, mit welchem sich  $\text{UO}_3$  vereinigt. PELIGOT.

β)  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . *Pyrouransäure. Diuransäure.* — Die Neutralisationswärme durch  $2\text{NaOH}$  auf 1 Mol. beträgt + 17859 cal. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 108). [Vgl. die Salze.]

γ)  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.  $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2$ . Uranylhydroxyd.* — 1. Das nach (1) unter δ) erhaltene Hydroxyd verliert in der Luftleere oder bei  $100^\circ$   $5.73\%_{10}$   $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 5.56) und wird dabei etwas orangehell, EBELMEN; das nach (4) unter δ) dargestellte bei  $160^\circ$   $5.46\%_{10}$   $\text{H}_2\text{O}$ . DRENCKMANN. — 2. Man ver-

dampft die Lsg. des Uranyl-nitrats in abs. A. unter Siedhitze, wobei sich bei einer gewissen Konz. unter Aufbrausen Dämpfe von Salpetersäureester, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aldehyd und Ameisensäure entwickeln, und zieht aus der orangegelben schwammigen M. durch sd. W. das noch vorhandene Uranyl-nitrat aus. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 463); ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 368). — 3. Man erhitzt Uranyl-nitrat auf dem Sandbade, solange noch Entw. von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bemerkt wird, und kocht den Rückstand wiederholt mit W. aus, das ein swl. amorphes Salz auszieht. BERZELIUS (*Berz. J. B.* **24**, (1845) 118); BUCHHOLZ; ALOY. — 4. Die nach Darst. (5) unter III, C, b) [s. 1070] erhaltenen violetten Flocken von wasserhaltigem U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> werden nach dem Filtrieren und Auswaschen bald gelb unter B. von γ). ZEHENTER (*Monatsh.* **21**, (1900) 235). — 5. Bei der Elektrolyse von Uranyl-nitrat mit Strömen von weniger als 1 Amp. Daneben entsteht δ). OECHSNER DE CONINCK u. CAMO (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 321; *C.-B.* **1901** II, 175).

Nach (2) zitronengelb. MALAGUTI. Nach (6) orange. OECHSNER DE CONINCK u. CAMO. D.<sup>15</sup> 5.926. Verliert bei 400°  $\frac{1}{3}$  seines H<sub>2</sub>O, bei höherer Temp. sämtliches, doch zugleich auch O, und hinterläßt ein braunes Gemenge von U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Auch in einem gut regulierten Metallbade gelingt es nicht, ohne Verlust an O zu entwässern. MALAGUTI. (1) verliert bei 300° H<sub>2</sub>O völlig, O nicht. EBELMEN. (3) enthält keine Spur von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. BERZELIUS.

Neutralisationswärmen bei 19° nach ALOY (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1542; *J. B.* **1897**, 898): UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O + HCl (2 Mol. in 4 l) + 8.4 Kal., + HBr (2 Mol. in 4 l) + 8.8, + HNO<sub>3</sub> (2 Mol. in 4 l) + 8.4, + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 Mol. in 4 l) + 9.5, + CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (2 Mol. in 4 l) + 7.5.

	Bei 100°				Lufttrocken		ZEHENTER		
		EBELMEN	MALAGUTI	BUCHHOLZ	ALOY		Berechnet	Gefunden	
	nach	(1) Mittel	(2)		(2)	(3)			
UO <sub>3</sub>	288	94.12	93.69	92			U	78.39	78.30
H <sub>2</sub> O	18	5.88	6.25	6.11	6.02	5.95	H <sub>2</sub> O	5.90	6.49
UO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	306	100.00	99.91						

δ) UO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Bzw.* (UO<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. *Bzw.* H<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. — 1. Man setzt Uranyloxalat-Lsg. dem Sonnenlichte aus, bis der zuerst entstandene violett-braune Nd. von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O gelb geworden und die Oxalsäure völlig zu CO und CO<sub>2</sub> zersetzt ist, und trocknet den Nd. an der Luft. Die Fl. enthält nur CO<sub>2</sub> gelöst. EBELMEN. — 2. Der durch Erhitzen von Ammoniumuranylcarbonat-Lsg. entstehende Nd. ist hauptsächlich δ), nur enthält er etwa 2% NH<sub>3</sub>. EBELMEN. Bei  $\frac{3}{4}$ -jährigem Stehen unter (begrenztem) Luftzutritt verliert er NH<sub>3</sub> völlig und sehr wenig Wasser. DRENCKMANN (*Z. ges. Naturw.* **17**, 131; *J. B.* **1861**, 256). — 3. Man erhitzt 2%ige Uranylacetat-Lsg. 100 Stunden lang im geschlossenen luftleeren Rohr auf 175°. Die Kristalle werden von SiO<sub>2</sub> aus dem Rohr durch Zerreiben befreit. J. RIBAN (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1141; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 157). — 4. Man mengt U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> innig mit KClO<sub>3</sub>, erhitzt bis zum Schmelzen und kocht wiederholt mit W. aus. Das ungelöst bleibende gelbe Pulver ist kaliumfrei. DRENCKMANN. — 5. In Lsg. durch Behandeln einer 5%ig. wss. Lsg. von UO<sub>3</sub>·HCl·2H<sub>2</sub>O mit weniger als der zur quantitativen Fällung des gesamten Cl nötigen Menge Ag<sub>2</sub>O. MYLIUS u. DIETZ (*Ber.* **34**, 2774; *C.-B.* **1901** II, 970). — 6. Feuchtes Hydrat von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> verwandelt sich durch Oxydation an der Luft sehr leicht in δ). ALOY. — 7. Durch Erhitzen von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> im offenen Gefäß mit Wasser. ALOY. [ALOY schreibt, daß er UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O erhalten habe. Die zu Schluß folgende Analyse weist aber auf δ) stimmende Zahlen auf. A.] [Vgl. a. Darst. (5) von γ)].

Zitronengelbes Pulver. EBELMEN. Nach (4) ein wenig gelber als nach (2). ALOY. Grüngelb. OECHSNER DE CONINCK u. CAMO. Nach (3) sechsseitige hexagonale Prismen, zuweilen durch starke Verkürzung Tafeln, auch zu Kugeln gruppiert. RIBAN. Rötet feuchtes Lackmuspapier. H. ROSE. Luftbeständig. Zieht aus der Luft kein  $\text{CO}_2$  an. (1) verliert in der Luftleere oder bei  $100^\circ$ , (4) bei  $160^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [vgl. 7)]. (1) hinterläßt bei  $300^\circ$   $\text{UO}_3$ . Beim Glühen an der Luft hinterbleibt  $\text{U}_3\text{O}_8$ . EBELMEN; DRENCKMANN. Gibt beim Erhitzen mit  $\text{KClO}_3$  unter Cl-Entw.  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 309; 59, (1889) 63). Nach (5) gelbe Lsg. von adstringierendem Geschmack, die Eiweiß fällt, Lackmus rötet, beim Erwärmen, sowie bei mehrtägigem Stehen gelbes  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  abscheidet und als eine übersättigte Lsg. von Uransäure zu betrachten ist. Von kolloider Uransäure darf man in diesem Falle nicht sprechen, da beim Vers., die gesamte HCl durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu entfernen, sofort Abscheidung von Uranat eintritt. MYLIUS u. DIETZ. Nach (6) vollkommen identisch mit dem von EBELMEN erhaltenen. Amorph. Nach (7) rhombische rektanguläre Tafeln (mit Abstumpfungen an den vier Ecken; durch Unterdrückung der kleinen Seite erhalten einige die Form von Pseudohexagonen) oder rhombische rektanguläre hauptsächlich nach einer Richtung verlängerte Prismen. Auch Übergänge zwischen beiden Formen. ALOY.

	EBELMEN		DRENCKMANN		RIBAN	ALOY	
	nach (1)	Mittel	(2)	(3)		Berechnet	Gefunden
$\text{UO}_3$	88.89	88.19	89.26	88.22	88.9	89.2	88.6 88.5
$\text{H}_2\text{O}$	11.11	11.65	10.76	11.45	11.1	10.8	11.4 11.5
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.84	100.02	99.67	100.0	100.0	100.0 100.0

Analyse des *Gummitis* bei KERSTEN (*Schw.* 66, (1832) 18), des *Eliasits* bei RAGSKY (*Pogg. Ergänzt.* 4, (1854) 348), des *Pittinitis* bei HERMANN (*J. prakt. Chem.* 76, (1859) 326). Auch DANA (*Syst.*, 5. Aufl., 175 u. 179). — ALOY schreibt fälschlich  $\text{UO}_2$  statt  $\text{UO}_3$ .

e) *Kolloides elektrolythaltiges Uranylhydroxyd.* — Man setzt die Mischung einer Uranylacetat-Lsg. mit Ae. dem Licht aus [vgl. a. Uranouranhydroxyd (S. 1069)]. wäscht den ausfallenden veilchenblauen Nd., bis er gelblich ist, und fügt seine Suspension zu h. verd. Uranylnitrat-Lsg., solange sich der Nd. leicht löst. Die orangegelbe Lsg. ist sehr stabil. Fügt man die Suspension im Überschuß zu, so koaguliert die Lsg., und der Nd. löst sich nicht mehr, weder durch Zusatz des Elektrolyten noch durch Wärme. SZILARD (*J. Chim. Phys.* 5, (1907) 488; *C.-B.* 1908 I, 608).

c) *Verbindungen des Urantrioxyds.* α) *Mit Säuren. Uranylsalze.* — Uranylhydroxyd löst sich leicht in Säuren. Es zersetzt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. nur in dem Maße, wie die Lsg. durch langes Kochen etwas sauer wird. H. ROSE. — In den Verbb. tritt die Gruppe  $\text{UO}_2$ , *Uranyl*, als metallähnliches zweiwertiges Radikal auf, sodaß die Verbb. die Zus. von basischen Salzen, aber das Verhalten von normalen Salzen zeigen. PELIGOT. Die Annahme des ionisierenden Restes  $\text{UO}_2$  wurde von BERZELIUS heftig bekämpft. HIRTORF erhielt bei der Elektrolyse des Uranylchlorids H und Cl neben Uranylhydroxyd. Man muß die Salze als solche einer kondensierten Säure auffassen. Darauf weisen die chemischen Eigenschaften hin, die keinen stichhaltigen Grund für die Existenz des Ion Uranyl liefern. Die Lsgg. der Salze reagieren stark sauer und entwickeln mit Carbonaten lebhaft  $\text{CO}_2$ , sie geben mit Alkalien, auch bei einem Überschuß von Salz, Ndd. von Uranaten und lassen beim Kochen, häufig schon beim Verdünnen, auch ohne Mitwirkung des Lichtes Uransäure fallen. Schon daraus geht hervor, daß die Uranylsalze durch W. in Uransäure und Säure gespalten werden. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen von K. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* 29, (1899) 449) stimmen damit vollkommen überein. Die Eigenschaften, mit W. in die Bestandteile zu zerfallen, ist charakteristisch für Säurederivate

mit negativen Resten. Man hat es also in den Uranylsalzen mit den allerdings beständigen Vereinigungsprodukten zweier Säuren zu tun. [Vgl. unter U und S]. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **311**, (1900) 1).

Normale Salze des sechswertigen U sind überhaupt nicht bekannt, selbst nicht von sauerstofffreien Säuren. So erhält man beim Glühen der Uranoxyde mit C in trockenem Chlor  $UCl_4$  und  $UCl_5$  oder bei Luftzutritt  $UO_2Cl_2$ , nicht aber  $UCl_6$ , dessen Darst. überhaupt bis jetzt nicht gelungen ist. Durch Auflösen von  $UO_3$  in HCl wird wss.  $UO_2Cl_2$  erhalten, das zahlreiche kristallisierbare Doppelsalze mit Chloriden bildet, und damit eine Analogie zwischen U und Cr herstellt. Vgl. z. B.  $KCrO_3Cl$  und  $K_2(UO_2)Cl_4$ . Auch den Fluoroxyverbh. des Mo, W, Ta und Nb entsprechen die Verbh. des Uranyls mit Säuren. Von den Uranylsalzen sind jene, welche die  $H_2SO_4$  und  $H_2SO_3$  bildet, neben denen der  $HNO_3$ , die am genauesten studierten. Über die Uranylsulfate haben besonders PELIGOT (*Ann.* **43**, (1842) 277; **56**, (1845) 230) und EBELMEN (*Ann.* **43**, (1842) 305), ferner SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 12) gearbeitet; über Uranylsulfite GIRARD (*Ann.* **81**, (1852) 366), BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 76), SCHELLER (*Ann.* **144**, (1867) 238) und SENDTNER (*Ann.* **195**, (1879) 325). — Die Uranylsalze sind gelb gefärbt. Die meisten phosphoreszieren. Spektroskopische Unters. des dabei ausgesandten Lichtes: BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] **27**, 539; *J. B.* **1872**, 152). Alle untersuchten zeigen Fluoreszenz. S. besonders MORTON u. BOLTON (*Am. Chemist* **3**, (1872) 361, 401; *J. B.* **1873**, 158), MORTON (*Am. Chemist.* **4**, 125; *J. B.* **1873**, 160). — Die meisten sind l. in W.; die Lsg. schmeckt sehr herb ohne metallischen Beigeschmack. Die in W. unl. lösen sich fast sämtlich in HCl. Sowohl die festen als die gelösten Salze zeigen eigentümliche Absorptionsspektren, STOKES (*Instit.* **20**, 392; *J. B.* **1852**, 125), MORTON u. BOLTON, ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 300), VOGEL (*Ber.* **8**, (1875) 1533), und zwar sind die der festen Einzel- und Doppelsalze sehr verschieden, während die gelösten Salze ein und dasselbe Spektrum liefern. MORTON u. BOLTON. Einw. alkal. Uranylsalz-Lsgg. auf das Drehungsvermögen der Zucker und anderer optisch aktiver Hydroxyl-Verbh.: WALDEN (*Ber.* **30**, 2889; *J. B.* **1897**, 223); GROSSMAN (*Z. Ver. Zuckerind.* **1905**, 1058; *C.-B.* **1905** II, 1624). — Leitfähigkeit einiger Uranylsalze: DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, 449; *C.-B.* **1899** II, 470).

Die meisten Uranylsalze röten Lackmus. Uranylsulfat und -nitrat bräunen auch bei überschüssiger Säure Curcuma. BUCHOLZ. — Verlieren in der Glühhitze ihre Säure, sofern diese flüchtig ist, und lassen dabei, falls die Luft Zutritt hat, meist  $U_3O_8$  zurück. — Werden in schwefelsaurer Lsg. durch Zn nur zu Uranosalzen reduziert (welche sich aufs schärfste durch  $KMnO_4$ -Lsg. bestimmen lassen). [Verhalten gegen Zn und HCl s. bei  $UCl_3$ .] ZIMMERMANN. Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Co oder Cu (dieses unter B. von CuCl) reduzieren bei Ggw. überschüssiger HCl zu Uranosalzen. Bei längerer Einw. des Zn entsteht eine grüne oder braune schleimige M., welche eine Verb. von ZnO mit  $UO_2$  zu sein scheint. Aus normalen Uranylchloriden oder -nitratn scheidet Zn nur etwas Uranihydroxyd ab, welches das Zn umhüllt und die weitere Wrkg. hindert. FISCHER (*Pogg.* **9**, (1827) 265; **16**, (1829) 126). Die das Zn einhüllende gelbe Kruste ist Zinkuranat. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 227). Cu reduziert besonders schnell beim Erhitzen mit wenig  $H_2PtCl_6$ . KNOP u. ARENDT (*C.-B.* **1857**, 164). Mg scheidet aus normalen Uranylsalzlösungen Uranihydroxyd aus, PHIPSON (*Proc. Roy. Soc.* **13**, 217; *J. B.* **1864**, 193), und zwar sowohl aus dem Oxalat, COMMAILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, 257; *J. B.* **1866**, 171), wie aus dem Nitrat, KERN (*Chem. N.* **33**, 236; *C.-B.* **1876**, 579), unter Entw. von H. Weder Mg noch Al reduzieren Uranylsalzlösung zu U; aus Kaliumuranylsulfat scheiden sie Uranhydroxyd ab, das sich bald oxydiert. MAACK (*Verh. d. Magnes. u. Alumin. zu Salz-Lsgg.*, Göttingen 1862, 32). P reduziert nicht, BÖTTGER (*C.-B.* **1878**, 208), wohl aber Trithionsäure, PERSOZ, und bei Einw. des Sonnenlichts A. oder Ae., BUCHOLZ, Oxalsäure, SEEKAMP, Essigsäure, KNOP, Papier und andere organische Substanzen. Vgl. besonders NIÉPCE DE SAINT-VICTOR (*Compt. rend.* **46**, 448, 489; **47**, 1002; **49**, 368, 815; *J. B.* **1858**, 19, 21; **1859**, 33), HAGEN (*Ber. Berl. Akad.* **1858**, 290; *J. B.* **1858**, 20), BOLTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **48**, 206; *J. B.* **1869**, 1176). [S. a. Uranouranihydroxyde

(S. 1069)]. Über die elektrolytische Reduktion zu Verbh. des dreiwertigen U vgl. LÜBEL (*Über Halogenverbb. des Urans, Dissert., Berlin 1907*) und bei  $UCl_3$ .

KOH, NaOH,  $NH_3$  (auch TIOH, BOLTON (*Am. Chem. J.* **2**, 456; *J. B.* **1872**, 255)) scheiden pomeranzengelbe Ndd. von Uranaten aus, die im Überschuf des Fällungsmittels unl. sind. Weinsäure verhindert die Fällung durch Alkalien, außer bei großem Überschuf der letzteren. Ggw. von viel  $NH_4Cl$  verhindert sie nicht, auch nicht die Fällung durch  $NH_3$ . H. ROSE. Eine mit Zucker versetzte k. Lsg. von Uranylнитrat oder -chlorid wird bei Zusatz von KOH tieforangegebl ohne Fällung, verliert auf dem Dialysator Weinsäure und Alkali völlig und gibt eine Lsg. von  $UO_3$  in Zucker, die den löslichen Modifikationen des  $Fe(OH)_3$  oder des  $Al(OH)_3$  vergleichbar ist. TH. GRAHAM (*Ann.* **121**, 52; *J. B.* **1867**, 77). — Alkalikarbonate fällen gelbes Alkaliuranylkarbonat, im Überschuf des Fällungsmittels l., und zwar leichter in Alkalibikarbonaten als in -karbonaten. Die Lsgg. sind noch bei 5328 T. Wasser auf 1 T. Alkaliuranylkarbonat schwach gelb. EBELMEN. KOH oder NaOH scheiden aus den Lsgg. in Alkalikarbonat sämtliches Alkaliuranat als orangegeblen Nd. ab. Noch bei 1 T. Salz auf 10656 T. Wasser beim Stehen deutlich erkennbar. EBELMEN. Die Lsg. in Ammoniumkarbonat scheidet beim Kochen  $NH_3$ -haltiges  $UO_3 \cdot 2H_2O$  [s. S. 1072] aus.  $CaCO_3$  fällt U, FUCHS;  $BaCO_3$  schon in der Kälte vollständig. H. ROSE (*Pogg.* **116**, 352; *J. B.* **1862**, 601). —  $Na_2HPO_4$  schlägt gelblichweißes Uranylphosphat nieder (unl. in Essigsäure, l. in HCl). Bei Ggw. von  $NH_4$ -Salzen enthält der Nd., auch wenn er aus sd. essigsaurer Lsg. gefällt ist,  $NH_3$ . ARENDT u. KNOP (*C.-B.* **1856**, 769). Bei Ggw. von Ammoniumoxalat erscheint der Nd. in essigsaurer Lsg. erst auf Zusatz von  $NH_3$ . PISANI (*Compt. rend.* **52**, 106; *J. B.* **1861**, 862). —  $H_2S$  fällt die normalen oder sauren Uranylsalz-Lsgg. nicht und reduziert nicht, H. ROSE, ZIMMERMANN (*Ann.* **216**, (1883) 13); reduziert langsam zu Uranosalz. ARENDT u. KNOP. Aus neutralen oder durch  $NH_3$  neutralisierten sauren Uranylsalzen fällt Ammoniumsulfid dunkelbraunes, BERZELIUS, ROSE, braunschwarzes, HERMANN, mitunter grünlichbraunes wasserhaltiges Uranoxysulfid, REMELÉ, das beim Stehen unter Ammoniumsulfid allmählich blutrot wird [vgl. U, S und N]. PATERA. Es löst sich nicht in  $NH_4Cl$ , nicht in (stark gelbem, REMELÉ) Ammoniumsulfid, aber leicht in Ammoniumkarbonat, wie auch  $H_2S$  und Ammoniumsulfid die mit überschüssigem Ammoniumkarbonat (Kalium- oder Natriumkarbonat, KRAUT) versetzten Uranylsalze nicht fällen oder färben. H. ROSE. Ein nicht zu konz. Gemisch von Uranylнитrat, Ammoniumsulfid und viel Ammoniumkarbonat färbt sich bei viertelstündigem Kochen tief rotbraun und scheidet einen schmutzigweißen, allmählich violettbraun werdenden Nd. [s. a. Uranylsulfid (S. 1089)] ab, der nach dem Auswaschen an der Luft zu Uranylhydroxyd austrocknet. REMELÉ. Bei Ggw. von Weinsäure färbt Ammoniumsulfid ammoniakalische Lsgg. braun und erzeugt erst nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag. H. ROSE. Ammoniumsulfid fällt beim Kochen einen gelben körnigen Niederschlag. BERTHIER. —  $(NH_4)_2S_2O_3$  oder  $Na_2S_2O_3$  gibt in fast neutralen Lsgg. uranfreie Ndd. REMELÉ (*Pogg.* **125**, (1865) 237). Calciumsulfokarbonat gibt eine dunkelbraune Fl., die allmählich trübe wird und einen blaßbraunen Nd. absetzt, dabei aber gelb bleibt. BERZELIUS. — Esterifizierender Einfluß auf Alkohol: POHL (*Listy Chem.* **14**, 104; *J. Chem. Soc.* **58**, 727; *J. B.* **1890**, 1117). — Oxalsäure fällt nur aus konz. Lsgg. gelbes kristallinisches Uranyloxalat. Alkalisuccinate fällen gelb, bei höchstens 1000-facher Verd., Galläpfeltinktur dunkelbraun. KCN gibt einen gelben auch im großen Überschuf von KCN nicht völlig l. Nd. H. ROSE. Sowohl der ursprüngliche wie der aus der KCN-Lsg. durch Säuren gefällte Nd. ist cyanfrei, enthält aber KOH. PINNER (*De Uranytio cyan. et rhodan.*, Berlin **1867**), und  $CO_2$ . SENDNER (*Verbb. des Urans. Erlangen 1877*, 7). Die sehr verd. Lsg. des  $UO_2(NO_3)_2$  [auch wohl die

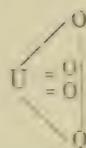
anderer Uranylsalze, JÖRGENSEN] gibt bei Ggw. von Ammoniumferrosulfat auf Zusatz von sehr wenig KCN einen purpurroten oder bei starker Verd. grauroten Niederschlag. LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 9, (1875) 121). [Besteht der Nd. aus Uranylferrocyanid? JÖRGENSEN].  $K_4Fe(CN)_6$  erzeugt einen lebhaft braunroten Nd., KLAPROTH, BERZELIUS; oder bei starker Verd. eine braunrote Färbung. Noch bei  $\frac{1}{100000}$  T. Uransalz deutlich sichtbar. PINCUS. Der Nd. löst sich leicht in verd. HCl. KERN (*Chem. N.* 33, 5; *J. B.* 1876, 1002; *Z. anal. Chem.* 16, (1877) 238), und mit schwach gelber Farbe in Ammoniumcarbonat. H. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 16, (1877) 238). — Flammenreaktionen s. bei BUNSEN (*Ann.* 138, 257; *J. B.* 1866, 783).

β) *Verbindungen mit Basen. Uranate.* — Während  $UO_2$  stark basische Eigenschaften besitzt, zeigt  $UO_3$  schwach sauren Charakter, der sich vor allem in dem Vermögen, mit Basen Verbb., die Uranate, zu bilden, zu erkennen gibt. ZIMMERMANN (*Ann.* 213, (1882) 290). — Meist den Dichromaten analog zusammengesetzt; normale Salze sind kaum bekannt. Doch kennt man ein kristallinisches Natriumtrivanat und ein K-Salz, in dem das Verhältnis des O der Base zu dem der Säure wie 1:18 ist. — Die Darst. der Uranate kann erfolgen: auf nassem Wege durch Fällung von Uranylsalzen durch überschüssige starke Basen (KOH, NaOH,  $Ba(OH)_2$ ) oder durch Metallsalzlsgg. (von Ba, Ca, Mg und verschiedenen Schwermetallen) unter Zusatz von  $NH_3$ , ARFVEDSON, wobei sich aber Ammoniumuranat dem Nd. beimengt, BERZELIUS; auf trockenem Wege durch Glühen von Doppelacetaten (von K, Ba, Mg, Ag, nicht von Zn) WERTHEIM, ZIMMERMANN, oder durch Schmelzen von  $UO_3$  mit überschüssigem Alkalikarbonat und Ausziehen mit Wasser. ARFVEDSON. — Meist gelb und nach dem Glühen orange-gelb. Beim Glühen verändert sich ihr  $UO_3$  nur, wenn die Base zersetzbar ist und zuweilen auch dann nicht [s.  $Ag_2U_2O_7$ , (ds. Handb. V, 2, 194)]; in der Weißglut wird es meist zu  $U_3O_8$  reduziert. H reduziert in der Glühhitze das  $UO_3$  zu  $UO_2$  und auch vielfach das andere Metalloxyd. Die in H geglühte M. ist an der Luft pyrophorisch. ARFVEDSON. Auch bei Zers. mit viel überschüssiger Säure liefern die Uranate nur Uranyldoppelsalze, keine sauerstofffreien Verbindungen.  $K_2U_2O_7 + 6HCl = 2(KCl, UO_2Cl_2) + 3H_2O$ . PELIGOT.

V. Uranperoxyde. a) *Verschiedenes.* — Weder durch Einleiten von Cl in KOH, die suspendiertes Kaliumuranat enthält, noch von  $Cl_2O_3$  in W., welches Kaliumuranat oder  $UO_3 \cdot H_2O$  enthält, noch durch Stehenlassen des Kaliumuranats mit wss.  $Cl_2O_3$  in verschlossenen Gefäßen gelingt es nach DRENCKMANN (*Z. ges. Naturwiss.* 17, (1861) 153), das  $UO_3$  höher zu oxydieren. Auch nicht durch Einw. von Hypochloriten oder Permanganaten oder von Ozon auf saure, neutrale oder alkal. Lösungen. FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* [2] 31, (1877) 128).

b)  $UO_4$ . *Urantetroxyd. Bzw.  $2UO_3 \cdot UO_6$ .* — [Vgl. hierzu a. die Salze]. — α) *Wasserfrei.* — Wird wss. Uranyl nitrat zu einem Gemisch von  $H_2O_2$  und viel überschüssiger  $H_2SO_4$  gesetzt, so entsteht erst nach einer oder mehreren Wochen ein wenig eines weißen schweren kristallinischen Nd., der nach sorgfältigem Trocknen [bei welcher Temp.?] wasserfrei ist. FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* 31, 133; *J. B.* 1877, 297). Konnte weder so noch durch Entwässern von  $UO_4 \cdot 2H_2O$  erhalten werden. ALIBEGOFF (*Ann.* 233, 117; *J. B.* 1886, 438). — Elektrolytisches Potential einer Lsg. von 1 g-Mol.  $UO_3$  in 20 l n.- $H_2SO_4$  bei Ggw. des zur B. von  $UO_4$  nötigen  $H_2O_2$  gegen n.- $H_2SO_4$  nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] 15, II, 41; *C.-B.* 1906 II, 745):

Elektrode aus	Pt (groß)	Pt (klein)	Au
nach 1 Stunde	—0.788	—0.788	—0.902
„ 3 Stunden	—0.793	—0.793	—0.893
„ 15 Stunden	—0.802	—0.802	—0.893



Zers. sich, auch bei Ggw. von viel überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , schwer mit  $\text{KMnO}_4$ ; beim Erwärmen tritt langsam Entfärbung ein, die leichter erfolgt, wenn man zuvor mit wenig starkem  $\text{NaOH}$  zusammenreibt, dann mit einem Überschuß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Entwickelt Cl beim Erhitzen mit  $\text{HCl}$ . FAIRLEY. Konstitutionsformel nach MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (Z. anorg. Chem. 18, (1898) 59):

	FAIRLEY			
$\text{UO}_2$	288	94.74	94.78	94.80
O	16	5.26	5.24	5.19
$\text{UO}_4$	304	100.00	100.02	99.99

Die Werte sind mit zu kleinen Mengen Substanz erhalten. FAIRLEY.

β) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Vielleicht  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . ALIBEGOFF. — 1. Aus γ) bei  $100^\circ$ . FAIRLEY. — 2. Aus schwach saurem  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  fast quantitativ. Man zerreibt im Achatmörser und behandelt mit abs. A. und wasserfreiem Ae. Der Wassergehalt des ursprünglich entstandenen Prod. ist sehr veränderlich, nähert sich aber beim Trocknen im Exsikkator dem für  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  her. Bildungswärme aus  $\text{UO}_2$  und O  $-6.151$  Kal.;  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O} + 6.151$  Kal. PISSARJEWSKY (Z. anorg. Chem. 24, (1900) 108). — Gelblichweißes Pulver. FAIRLEY. Sehr beständig, jedoch sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen im O-Strome beginnt bei  $115^\circ$  allmähliche Zers., die erst bei  $140^\circ$  stärker wird. Es bildet sich dabei zunächst teilweise Uranihydroxyd, über  $140^\circ$   $\text{U}_3\text{O}_8$ . ALIBEGOFF. Verliert bei langsamem Erhitzen in  $\text{CO}_2$  auf  $150^\circ$  kein W. und zeigt auch äußerlich keine Veränderung, verliert über  $150^\circ$  gleichzeitig  $\text{H}_2\text{O}$  und O unter Übergang in orangegelbes  $\text{UO}_3$ , ohne daß sich Ozon bildet. BRUNCK (Z. anorg. Chem. 10, (1895) 246). Verglimmt weit unter Rotglut und hinterläßt einen Rückstand, der viel grünes  $\text{U}_3\text{O}_8$  enthält. L., besonders beim Erwärmen, in starker  $\text{HCl}$  unter Entw. von Cl. Ein Gemisch mit starker  $\text{HCl}$  löst leicht Gold. — Alkalihydroxyde zersetzen unter Abscheidung von  $\text{UO}_3$  [Alkaliuranat], während Alkaliperuranate gelöst bleibt:  $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_4 + 2\text{K}_2\text{O} = 2\text{UO}_3 + \text{K}_4\text{UO}_6$ . — Hypochlorite und Permanganate zersetzen in sauren Fl. unter Entw. von O.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt nicht. FAIRLEY.

Bei $100^\circ$	Berechnet von		ALIBEGOFF		PISSARJEWSKY
	ALIBEGOFF	FAIRLEY (Mittel)	ALIBEGOFF	FAIRLEY	
$\text{UO}_2$	84.71	84.37	84.78	84.65	84.5
O	4.71	4.72	4.69	4.73	
$\text{H}_2\text{O}$	10.58	10.77	11.00		
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.86	100.27		
O akt.		4.7 (ber. von PISSARJEWSKY)			4.56

γ) Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Kann nicht als Verb. von bestimmter Zus. angesehen werden. ALIBEGOFF. [Vgl. a. bei β)] — 1. Versetzt man Uranylнитrat- oder -acetat-Lsg. mit reinem verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so entsteht ein gelblichweißer Nd., etwas heller gefärbt als frisch gefälltes [ammoniakhaltiges?] Uranihydroxyd. Die Fällung ist fast vollständig. Bei überschüssigem Uranylsalz ist der Nd. sehr beständig, bei überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  entweicht O aus der filtrierenden Fl., besonders wenn sie nicht ganz kalt ist. Ggw. von überschüssigen Salzen des Na, K, Ba, Ca, wahrscheinlich auch von vielen anderen verhindert die Fällung, sodaß sie nicht oder nur schwierig und langsam beim Vermischen einer sauren Lsg. von  $\text{BaO}_3$  mit Uranylнитrat-Lsg. eintritt. Auch ein mäßiger Überschuß von starker  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und besonders  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verlangsamt oder verhindert die Fällung. — Verliert die Hälfte  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ . FAIRLEY [Vgl. β)].

	Lufttrocken		FAIRLEY	
UO <sub>3</sub>	288	76.60	76.2	
O	16	4.26	4.23	4.25
4H <sub>2</sub> O	72	19.14	19.44	
UO <sub>4</sub> ,4H <sub>2</sub> O	376	100.00	99.87	

c) UO<sub>5</sub>(?). — Wird beim Eintragen von UO<sub>3</sub> [UO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O?] oder besser von Alkaliuranat in AgNO<sub>3</sub>-Lsg. und Kochen als schwarzes glänzendes unl. Kristallpulver erhalten. 4AgNO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = Ag<sub>2</sub>O,2UO<sub>5</sub> + 2AgNO<sub>2</sub> + 2KNO<sub>2</sub>. GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 95; *J. B.* 1863, 693).

d) UO<sub>6</sub>. *Peruransäure*. — Nur in Salzen [vgl. aber e)] bekannt, die durch Fällung der Lsgg. des Uranhydroxyds oder des wasserhaltigen UO<sub>4</sub> bei Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehen. FAIRLEY. — Über Verss., welche auf die Existenz eines Uraniperuranats UO<sub>3</sub>.UO<sub>6</sub> deuten, s. FAIRLEY (a. a. O., 134).

e) *Peruranate*. — Die sehr unbeständigen Verb. haben die Formel (R<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>UO<sub>6</sub> und R<sub>2</sub>O,UO<sub>3</sub>,UO<sub>6</sub>. FAIRLEY. Sind als (R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> und R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(UO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> aufzufassen. Dafür spricht folgendes: Durch Einw. von Al(OH)<sub>3</sub> tritt Spaltung in Peroxyde und freies UO<sub>4</sub> ein. Durch CO<sub>2</sub> bilden sich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Bikarbonate neben freiem UO<sub>4</sub>. — Die Peroxyde der Metalle, die nicht zum Typus der echten Peroxyde gehören, sondern schwach saure Eigenschaften haben, entwickeln stürmisch O, sogar mit den in W. unl. Salzen. In dieser Weise wirken PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co- und Ni-Peroxyd. Auch die echten Peroxyde, wie BaO<sub>2</sub>, CdO<sub>2</sub>, entwickeln O, aber nicht so energisch, sondern nach längerem Stehen. [Weiteres bei den Salzen.] Es können auch Salze (RO)<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> erhalten werden. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* 30, 2902; *J. B.* 1897, 899).

## Uran und Stickstoff.

**I. Stickstoff-Uran. A. Urannitrid.** U<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. — 1. Das nach RAMELSBERG (*Pogg.* 55, (1842) 318) beim Erhitzen von UCl<sub>4</sub> in trockenem NH<sub>3</sub> entstehende UCl<sub>3</sub> enthält auch N und wird, wenn es mit NH<sub>4</sub>Cl mehrere Stunden in trockenem NH<sub>3</sub> geglüht wird, [unter Verlust des sämtlichen Chlors, JÖRGENSEN] zu einem Gemisch von einem grauen und einem schwarzen Körper. UHRLAUB (*Verbb. einiger Metalle m. Stickstoff*, Göttingen 1859, 27). — 2. Durch Einw. von sorgfältig getrocknetem NH<sub>3</sub>-Gas auf Na<sub>2</sub>UCl<sub>6</sub> bei Rotglut. — Schwarzes kristallinisches Pulver. Kristalle schlecht ausgebildet. A. COLANI (*Compt. rend.* 137, 382; *C.-B.* 1903 II, 707; *Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59).

	Berechnet von COLANI	UHRLAUB	A. COLANI
U	92.7	91.9	92.4
N	7.2		7.0
U <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	99.9		99.4

**B. Uranylazide.** — Uranylhydroxyd und Kaliumuranat sind ll. in N<sub>2</sub>H. Durch Verdunsten dieses Lsgg. lassen sich nur basische Azide erhalten, die nicht näher untersucht wurden. CURTIUS u. DARAPSKY (*J. prakt. Chem.* [2] 61, 416; *C.-B.* 1900 II, 15).

**II. Uran, Stickstoff und Sauerstoff. A. Uranoxynitride.** a) U<sub>9</sub>O<sub>13</sub>N<sub>4</sub>(?). — Das nach WÖHLER dargestellte UO<sub>2</sub> [Darst. (4) von α<sup>1</sup>, S. 1059] enthält N. — Gef. 87.6 bzw. 87.5% U, weniger als 1% N (ber. 86.26, 2.24). — Scheint nicht zu existieren. HILLEBRAND (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 243). Die Zus. ist äußerst schwankend und abhängig von der Temp. und Dauer der Einw. des NH<sub>3</sub>. SMITH u. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 687). [Vgl. a. bei b.)]

b) U<sub>11</sub>O<sub>25</sub>N<sub>5</sub>(?) — Durch Erhitzen von UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Porzellanschiffchen im trockenem NH<sub>3</sub>-Strome. Bei ziemlich mäßiger Temp. nimmt das Material dunkle Farbe an und entwickelt NH<sub>4</sub>Cl-Dämpfe. Man erhitzt stärker und so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen. — Tiefschwarz. Beim Schmelzen mit KOH im Nickeltiegel langsame Entw. von NH<sub>3</sub>. Mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. schöner Nd. von metallischem Ag in glänzenden Kristallen. Beim

Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) in einer geschlossenen Röhre vollständige Zers. — Gef. 84.81 bzw. 84.87% U, 2.19 bzw. 2.24 N (ber. 84.88, 2.25). Zus. äußerst abhängig von der Temp. und Dauer der Einw. des  $\text{NH}_3$ . SMITH u. MATTHEWS.

B. *Uranylнитрит*. — Bei mäßigem Erhitzen von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [S. 1089]. — Gibt bei anfangendem Glühen Uranouranioxyd. ARFVEDSON.

C. *Uranonitrat*. — 1. Bildet sich vorübergehend bei Einw. von  $\text{UO}_2$ , EBELMEYER, oder  $\text{U}(\text{OH})_4$ , ISAMBERT, auf  $\text{AgNO}_3$ . Das abgeschiedene  $\text{Ag}_2\text{O}$  oxydiert es bald zu Uranyl-salz. ISAMBERT. — 2. In grüner Lsg. durch Reduktion von Uranyl-nitrat mit  $\text{NaHSO}_3$  [vgl. bei  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]. Konnte nicht kristallinisch erhalten werden. ALOY u. AUER (*Bull. soc. chim.* [4] 1, 569; C.-B. 1907 II, 883).

D. *Uranyl-nitrate*. a) *Basisch*. α) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Die durch Auskochen des gelinde erhitzten  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  mit W. erhaltenen Fl. trocknet zu einem wl. gelben durchsichtigen Firnis ein, der aus einem basischen Salze besteht. Wird  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  erhitzt, solange sich noch  $\text{N}_2\text{O}_5$  entwickelt, so entsteht ein basisches Salz, das durch W. in Uranylhydroxyd und ein weniger basisches Salz zers. wird. BERZELIUS. — Dem normalen Uranyl-salz kann durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  weit mehr als die Hälfte der Säure entzogen werden, ohne daß der Nd. bleibend wird. ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 26, 208; J. B. 1858, 115). [S. a. b, γ.] —  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  geht durch 24-stündiges Erhitzen auf  $180^\circ$  bis  $200^\circ$  in Ggw. von etwas Marmor im zugeschm. Rohr in ein basisches Nitrat über. Gelbe mkr. Kristalle von nicht bestimmter Zus., da der A., mit dem das Salz abgeschieden wird, es schon zers. Noch schneller wirkt sd. W. ein, sodaß leicht völlige Zers. zu  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eintritt. ROUSSEAU u. TITE (*Compt. rend.* 115, 175; J. B. 1892, 607).

β)  $3\text{UO}_3 \cdot \text{NO}_3$ . [?] — Uranylacetat schmilzt, wenn es mit Salpetersäuremonohydrat erhitzt wird, verliert dann  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Im Augenblick, wo die roten Dämpfe auftreten, hat man eine orangegelbe Fl., die bei weiterem Erhitzen  $\text{NO}$  verliert, während β) entsteht. Man trennt durch die Unlöslichkeit in W. — Gelbes schillerndes kristallinisches Pulver. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, 337; *Compt. rend.* 89, 576, 641; J. B. 1879, 221). [Keine Analyse.]

b) *Normal*.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — 1. Beim Verwittern von γ) in trockner Luftleere. PELIGOT. — 2. Die Lsg. von γ) liefert nach dem Abdampfen mit einem großen Überschuß von  $\text{HNO}_3$  beim Abkühlen Nadeln von α), die beim Verdunsten der sauren Lsg. in der Luftleere neben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KOH}$  gut ausgebildet erhalten werden. SCHULTZ-SELLACK (*Z. Chem.* [2] 6, 646; J. B. 1870, 365). So werden nur hohle Säulen von γ) erhalten. DRENCKMANN (*Z. ges. Naturwiss.* 17, (1861) 134). — 3. Die bei a, β) erwähnte orangegelbe Fl. erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen durchscheinenden M. Man löst diese in w. Salpetersäuremonohydrat und läßt erkalten. DITTE. — 4. Die Verb. γ) verliert bei  $80^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ . Es bleibt ein Gemenge eines unl. Prod., wahrscheinlich  $\text{UO}_3$ , mit α) zurück. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, (1896) 416). — 5. Man verdunstet eine neutrale Lsg. bei  $65^\circ$ , dekantiert die Mutterlauge und trocknet bei  $65^\circ$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 32, (1909) 349). — Gelbe Kristalle, DITTE; fluoreszierende Nadeln. SCHULTZ-SELLACK. Verwittert nicht in der Luftleere, zerfällt aber an der Luft unter Wasseraufnahme zu Pulver. SCHULTZ-SELLACK. Wird an der Luft schnell trübe und geht allmählich in γ) über. WYROUBOFF. Schm. bei  $120^\circ$ . SCHULTZ-SELLACK. 100 T. Salpetersäuremonohydrat lösen bei  $14^\circ$  39 T. DITTE. Lösungswärme für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$  bis  $20^\circ$  im Mittel für 450 g — 3.7 Kal. ALOY (*Compt. rend.* 122, (1896) 1541; J. B. 1897, 898). — Gef. 63.1%  $\text{UO}_3$ , 23  $\text{N}_2\text{O}_5$  (ber. 64. 24). LESCOEUR.

β) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus γ) bei  $100^\circ$ . — Nimmt an feuchter Luft 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (und etwas Feuchtigkeit) auf. OECHSNER DE CONINGCK (*Bull. Acad. Belg.* 1901, 222; C.-B. 1901 I, 1354).

γ) Mit 6 Mol.  $H_2O$ . — 1. Man löst  $UO_2$ , Uranouranioxyd oder  $UO_3$  in verd.  $HNO_3$  und dampft zum Kristallisieren ab. BUCHOLZ. [S. a. S. 1064.] In großen durch Auflösen von  $U_2O_5$  oder Uranmohr in  $HNO_3$ , D. 1.321. JANDA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **49**, 325, 340; *C.-B.* **1901** II, 266). — 2. Aus den bei der  $H_3PO_4$ -Best. zurückbleibenden Ndd. von Uranylphosphat bzw. Ammoniumuranylphosphat durch Kochen mit Sn und  $HNO_3$ . SAVONY (*Chem. N.* **48**, (1883) 251. [Vgl. a. S. 1067.]

Zitronengelbe Säulen, BUCHOLZ; ins Grünliche spielend, Lackmus rötend. LECANU. Aus neutraler Lsg. tafelförmig, aus stark saurer reichlicher und schneller säulenförmig. DRENCKMANN. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.8737:1:0.6088$ . Tafeln nach  $a\{100\}$  oder Prismen von  $a$  und  $b\{010\}$  mit  $o\{111\}$ , selten  $q\{011\}$ .  $(111):(\bar{1}\bar{1}) = 53^\circ 0'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}) = *61^\circ 30'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}) = 94^\circ 28'$ ;  $(011):(0\bar{1}\bar{1}) = *62^\circ 40'$ . DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 48). Andere Messungen von SCHABUS; GRAILICH; RAMMELBERG (*Die neuest. Fortsch. in der kryst. Chem.*, Leipzig 1857, 58). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908 II, 142). Zeisiggrün; pleochroitisch, Schwingungen parallel  $a$  am hellsten,  $b$  grünlichgelb,  $c$  tief zitronengelb. SCHABUS (*Best. der Kristallgest. im chem. Labor. erz. Prodd.*, Wien 1855, 40). D. 2.807. BÖDEKER. Mol.-Gew. nach der Siedepunktmethode nach RAOULT unter Anwendung von Ae., Kp.<sub>757</sub> 34.6°, gef. 870, 807, 647, 604. LESPIEAU (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1094; *C.-B.* **1898** I, 234). [Deutung der Zahlen im Original.] Fluoresziert gelbgrün. HAGENBACH (*Pogg.* **146**, (1872) 395). Beim Zerdrücken der Kristalle grünlichgelbe Tribolumineszenz. HERSCHEL (*Nat.* **60**, (1899) 29; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 432). Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen  $b$ ; erste Mittellinie  $c$ -Achse;  $2E = 67^\circ 6'$ ; Dispersion  $\rho < \nu$ . GRAILICH (*Ber. Wien. Akad.* **27**, (1857) 41).  $2E = 68^\circ 5'$  (rot),  $69^\circ 40'$  (violett). DES CLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] **14**, (1858) 358).  $2E = 68^\circ 15'$  (rot),  $69^\circ 15'$  (blau).  $2V$  ber. =  $44^\circ 5'$  (rot),  $44^\circ 27'$  (blau). Mittlerer Brechungsindex  $\beta = 1.4950$  (rot), 1.4967 (gelb), 1.4991 (grün), 1.5023 (blau). V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1858) 120). Absorptionsspektrum und Phosphoreszenz: BECQUEREL (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1252; *Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 170); HAGENBACH. Diamagnetisch; am stärksten parallel der  $a$ -Achse, am schwächsten parallel der  $b$ -Achse. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* **32**, (1858) 61). Zeigt, beim Trocknen mit den Händen gerieben, starkes elektrisches Leuchten. BORNTRÄGER (*Chem. Ztg.* **11**, 223; *J. B.* **1896**, 607). — Bei  $15^\circ$  bis  $20^\circ$  luftbeständig. LECANU. Zerfließt in feuchter und verwittert in w. trockner Luft zu gelbem Pulver, BUCHOLZ, ebenso in trockner Luftleere unter Verlust von 3 Mol.  $H_2O$ . PELIGOT. Beim Erwärmen (bei  $59.5^\circ$ , ORDWAY) schmilzt es in seinem Kristallwasser, BUCHOLZ, beginnt bei  $118^\circ$  zu sieden; bei fortgesetztem Sieden bleibt die Fl. klar, bis etwa 4 Mol.  $H_2O$  und etwas Säure entwichen sind. Der Rückstand löst sich unter Wärmetw. in W. zur trüben, später klar werdenden Flüssigkeit. ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **27**, 14; *J. B.* **1859**, 114). Hat es durch Schmelzen bei gelinder Wärme sein Kristallwasser größtenteils verloren, so erstarrt die noch gelbe Fl. beim Erkalten zu durchsichtigen Säulen, die an der Luft durch Aufnahme von Wasser bald undurchsichtig werden. PELIGOT. [Vgl.  $\alpha$ .] Bei weiterem Erhitzen färbt es sich unter Verlust von Wasser und Säure rötlichgelb, BUCHOLZ, unter schließlicher B. von basischem Salz [vgl.  $\alpha$ ,  $\alpha$ ]. BERZELIUS. Nach ARFVEDSON bildet sich bei mäßigem Erhitzen unter Entw. von O Uranylнитrit [S. 1079], bei anfangendem Glühen Uranouranioxyd. Enthält, 3 bis 4 Tage an der Luft aufbewahrt, 6 bis 8 Mol.  $H_2O$ . Verliert durch Erhitzen auf  $100^\circ$  2 Mol.  $H_2O$  in einigen Stunden, nach vorheriger 24 tägiger Aufbewahrung über  $H_2SO_4$  erst nach 8-stündigem Erhitzen, zwei weitere Mol.  $H_2O$  zwischen  $100^\circ$  und  $115^\circ$ , die letzten zwischen  $115^\circ$  und  $130^\circ$ ; schmilzt innerhalb  $82^\circ$ ,  $85^\circ$ ,  $100^\circ$  bis  $105^\circ$ , spaltet sich darauf in  $UO_3$  und  $N_2O_5$  und beginnt gegen  $255^\circ$  nitrose Dämpfe

zu entwickeln. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901 I**, 1354). Bei heftigem Glühen entsteht eine rote Modifikation des  $\text{UO}_3$ . OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **132**, 204; *C.-B.* **1901 I**, 500). Schmilzt auf glühenden Kohlen und verpufft dann. LEGANU. Hinterläßt beim Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Uranouranioxyd. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1848) 571). — L. in 0.5 T. k. W. mit grügelber Farbe, in 0.3 absol. A., ll. in Äther. BUCHOLZ. L. bei  $12.9^\circ$  bis  $14.2^\circ$  in 2 T. W. Unl. in Bzl., Toluol, Xylol, l. in Methyl-, Äthyl- (verd. und konz.), Propyl-, Isobutylalkohol, weniger l. in Amylalkohol, ll. in Aceton, Ae., l. in Essigäther, verd. HCl und verd. HBr, zl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ll. in Ameisensäure (verd. und konz.), verd. Essigsäure, weniger l. in Eisessig, unl. in  $\text{CS}_2$ . Lsg.-Wärme in W. — 3.8 Kal. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **131**, (1900) 1206; *C.-B.* **1901 I**, 215). L. in nahezu allen Verhältnissen in Glycerin. POSTANS (*Pharm. J.* [3] **13**, (1883) 752). L. in 55 bis 60 T. Methylalkohol bei  $11^\circ$  bis  $12.6^\circ$ , in 30 T. A. bei  $12.7^\circ$  bis  $13^\circ$ , in 63 T. Aceton bei  $11.9^\circ$  bis  $12.2^\circ$ , in 5 T. Essigsäure bei  $14^\circ$  bzw.  $14.5^\circ$ . OECHSNER DE CONINCK. L. in 23 T. reinem (aus Methyloxalat regeneriertem) Methylalkohol bei  $10.6^\circ$  bis  $11.5^\circ$ , in 16 T. Ae., 18.4 T. Essigester, 5.3 T. Ameisensäure. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **132**, 90; *C.-B.* **1901 I**, 1438).

D. der Lsgg. in  $\text{HNO}_3$ , D. 1.053, nach OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **132**, 90; *C.-B.* **1901 I**, 1438):

Temp.	‰	D., bezogen auf	
		$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
+11 <sup>0</sup>	1	1.0043	1.1585
+11.8	2	1.0068	1.1614
+11.3	3	1.0110	1.1663
+12	4	1.0156	1.1698
+11.6	5	1.0212	1.1751

D. der Lsgg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1.138, nach OECHSNER DE CONINCK:

Temp.	‰	D., bezogen auf	
		$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
+11.2 <sup>0</sup>	1	1.0044	1.1427
+11.8	2	1.0063	1.1450
+10.7	3	1.0117	1.1511
+12	4	1.0140	1.1540
+11.4	5	1.0173	1.1576

D. der Lsgg. in HBr, D. 1.21, nach OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901 I**, 1354):

Temp.	‰	D., bezogen auf	
		HBr	$\text{H}_2\text{O}$
+16.8 <sup>0</sup>	1	1.0016	1.2122
+15.2	2	1.0055	1.2168
+17.4	3	1.0080	1.2198
+14.7	4	1.0122	1.2250
+15.3	5	1.0164	1.2305

D. der Lsgg. in Methylalkohol des Handels nach OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **131**, (1900) 1303; *C.-B.* **1901 I**, 249):

Temp.	%	D., bezogen auf	
		CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
+11°	1	1.0084	0.8902
+12.9	2	1.0125	0.8938
+12.2	3	1.0198	0.9003
+10.7	4	1.0272	0.9068
+12.8	5	1.0317	0.9108

D. der Lsgg. in Essigsäure, D. 1.055, nach OECHSNER DE CONINCK:

Temp.	%	D., bezogen auf	
		Essigsäure	Wasser
+14°	1	1.0034	1.0387
+13.8	2	1.0080	1.0434
+14.8	3	1.0100	1.0463
+16.9	4	1.0148	1.0505
+14.6	5	1.0205	1.0564
+10.4	6	1.0265	1.0626
+11.7	7	1.0300	1.0662

Brechungsindex der 8<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. 1.338, der 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. 1.348, der 12<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. 1.364. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901 I**, 1354). Die wss. Lsg. zers. sich nur sehr langsam bei zerstreutem Tageslicht, ist nach dem Ansäuern mit HCl oder Eisessig sehr beständig. Bei Einw. des diffusen Sonnenlichtes bald Ausscheidung von schwarzem Oxyd [U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>?]. OECHSNER DE CONINCK. Die Lsg. in Ae. setzt im Sonnenlichte unter B. von Salpetersäureester viel Uranuranioxyd ab, nebst einer wss., durch Uranosalz grün gefärbten Flüssigkeit. BUCHOLZ. Rotes und gelbes Licht sind fast ohne Einw. auf die alkoh. Lsg., violettes Licht wirkt sehr bald reduzierend, wobei der A. zuerst in Aldehyd, dann in Essigsäure übergeht. CHASTAING (*Thèse No. 390, Paris 1877*, 62). Die aus Weinsäure und Uranylnitrat hergestellte klare gelbe Lsg. verwandelt sich im Sonnenlicht in eine tief grüne Fl., aus der sich nach einigen Stunden eine hellgrüne Verb. ausscheidet. Am leichtesten bei Anwendung von 1 Mol. Uranylnitrat auf 1 Mol. Weinsäure beim Erwärmen. Gasausscheidung findet nicht statt. Die Natur der Verb. hat sich nicht aufklären lassen. FAY (*Am. Chem. J.* **18**, 283; *J. B.* **1896**, 163).

Spez. Wärme einer 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. wss. Lsg. 0.946. OECHSNER DE CONINCK. Dissoziationsdruck bei 60° nach LESCOEUR:

	etwa	mm <sup>1</sup> Hg
Gesättigte Lsg.	etwa	12.2
(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O trockenes Salz	„	11.7
verflüssigtes „	„	11.8
(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3.4HO	unter	3

[Über das Verhalten bei 80° vgl. bei α.] Änderung der Farbenintensität der Lsg. bei Verd. und Erwärmung: VERNON (*Chem. N.* **66**, 104; *J. B.* **1892**, 407). Erwärmt man die alkoh. Lsg. bis auf 38°, so erhitzt sie sich von selbst, kommt in lebhaftes Kochen, entwickelt Salpetersäureester und setzt sehr viel zitronengelbes Pulver ab, das fast reines UO<sub>3</sub> zu sein scheint. BUCHOLZ.

Aeq. Leitfähigkeit (v = Verd. in 1 auf 1 g-Aeq. des Salzes, μ Mittelwerte aus 2 Best. bei 25° nach Abzug der Leitfähigkeit des W. in Hg-Einheiten) nach DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 449):

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
μ	74.09	81.42	88.23	94.34	100.8	107.6	115.0	122.7	131.5	140.7	151.8

Δ = μ<sub>1024</sub> - μ<sub>32</sub> = 37.16. Leitfähigkeit bei 25° (μ<sub>1</sub> frühere, μ<sub>2</sub> neuere Werte nach Ab-

zug der Leitfähigkeit des W.) nach LEY (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 193; *Ber.* **33**, (1900) 2658):

$\nu$	32	128	512	1624
$\mu_1$	96.7	110.6	124.3	131.7
$\mu_2$	97.5	110.5	123.2	130.9

Das Prod. der Elektrolyse ist schwarzes pyrophorisches Suboxyd [s. S. 1058]. OECHSNER DE CONINGK u. CAMO (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 321; *C.-B.* **1901** II, 175).

Trocknes HCl verwandelt Uranylнитрат (mit etwas weniger als der Hälfte seines Kristallisationswassers) unter Wärmeentwicklung in Uranoxychlorid und W., wobei sich Cl und NO entwickeln. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 371; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 214). Die Lsg. färbt sich mit  $\text{NaN}_3$  gelbrot, bei längerem Kochen entsteht  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . CURTIUS u. DARAPSKY (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, 408; *C.-B.* **1900** II, 15). Bildet mit Alkalinitraten Doppelsalze. MENDELEJEFF (*Ann.* **168**, (1873) 61). Es gelang nicht, Doppelnitrate mit zweiwertigen Metallen, ähnlich den Alkaliuranylнитraten und dem Thallouranylнитрат, zu erhalten. MEYER u. WENDEL (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154). Vgl. a. „Umwandlung amorpher Materie in gestaltete“: STADELMANN (*Verh. Ges. Naturf.* **1904** II, 262; *C.-B.* **1906** I, 727).

		PELIGOT.	KÜHN.	DRECKMANN.	LESCOEUR.
$\text{UO}_3$	288	57.14	57.05	58.57	57.61
$\text{N}_2\text{O}_5$	108	21.43	21.46	21.38	22.05
$6\text{H}_2\text{O}$	108	21.43	22.50		

$\text{UO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  504 100.00 101.01

KÜHN (*Ann.* **41**, (1842) 337). Die Verb. war aus stark mit rauchender  $\text{HNO}_3$  versetzter Fl. kristallisiert. DRECKMANN.

c) Sauer. — Verwittet an der Luft. BERZELIUS. — War wohl b, a). Nach den Versuchen von EELMIEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 209), PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 557), DRECKMANN u. SCHULTZ-SELLACK (*Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 646) gibt es kein saures Uranylнитрат.

E. *Ammoniumuranylнитрат*.  $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_3$ . — Darst. und Eigenschaften wie beim Kaliumuranylнитрат. MEYER u. WENDEL (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154); BÜRGER (*Beitr. z. Kenntnis der Uranyldoppelsalze. Dissert., Bonn 1904*, 38); RIMBACH (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860). — Wie das Kaliumsalz. Dimorph.  $\alpha$ -Modifikation: Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.7003:1:1.1419$ . Kombination von  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ .  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = *61^\circ 40'$ ;  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = *53^\circ 20'$ ;  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 94^\circ 6'$ . Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ . Erste Mittellinie a-Achse.  $2H = 44^\circ 40'$  für Na-Licht. SAGHS bei RIMBACH.  $\beta$ -Modifikation: Trigonal. Nach Kristallen von R. J. MEYER u. F. WENDEL.  $\alpha = 97^\circ 6'$ . ( $a:c = 1:1.0027$ .) Prismatische Kombination von  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $r\{100\}$ ;  $s\{110\}$  als (vollkommene) Spaltungsform.  $(100):(010) = *81^\circ 54'$ ;  $(110):(101) = 51^\circ 25'$ . STEINMETZ (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908* II, 152). — Hygroskopisch. Löslichkeit:

$t^\circ$	In 100 T. Lsg.					In der Lsg.: $\text{NH}_4 : \text{UO}_2 : \text{NO}_3$
	$\text{NH}_4$	$\text{UO}_2$	Gesamtsalzmenge			
			aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand		
0.5	2.92	29.71	—	—	1.47 : 1 : 3.47	
13.5	3.42	32.35	—	—	1.58 : 1 : 3.58	
24.9	3.54	36.40	68.72	69.10	1.47 : 1 : 3.47	
	3.54	36.53	68.97	—	1.46 : 1 : 3.46	
35.0	3.44	42.07	—	—	1.22 : 1 : 3.22	
59.0	2.90	44.37	—	—	0.98 : 1 : 2.98	
80.7	2.98	44.90	78.76	79.13	1.00 : 1 : 3.00	
	2.98	45.01	78.79	—	0.99 : 1 : 2.99	

Zerfällt also wie das Kaliumsalz bei niederer Temp. bei der Berührung mit W., bei etwa 60° außerhalb des Umwandlungsintervalls. In diesem Falle reichert sich jedoch die Lsg. an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  an, und der Bodenkörper ist ein Gemenge von Doppelsalz und  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ . Er besteht z. B., wie die Rechnung ergab, in obigen Verss. den abs. Mengen nach aus 3.75 Millimol.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  und 10.12 Millimol.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ . [Vgl. a. bei  $\text{K}_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .] RIMBACH; BÜRGER.

	Berechnet von							
	MEYER u. WENDEL	RIMBACH	MEYER u. WENDEL		RIMBACH			
$\text{NH}_4$	3.80	3.79	3.50	3.57	3.65	3.57	3.83	3.78
$\text{UO}_2$	56.98	57.10	56.92		57.11	57.21	56.64	56.64
$\text{NO}_3$	39.22	39.11	37.47	37.49*	39.21			
$(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)$	100.00	100.00	97.89		99.97			
$\text{H}_2\text{O}$					0.11			

\* Die Best. der  $\text{HNO}_3$  geschah gasvolumetrisch nach LANGE, fällt aber bei Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salzen stets zu niedrig aus. MEYER u. WENDEL.

F. *Ammoniumuranate und -peruranate.* a) *Ammoniumuranate.*

α)  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Durch mehrstündiges Kochen einer 1 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von wasserfreiem Ammoniumuranylacetat am Rückfluskkühler. — Gelbes Pulver. U. Mk. kleine rundliche, mit einem Randstreifen versehene Körnchen, bei besserer Ausbildung sechsseitige Kristallblättchen. Verliert bei 120° 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei stärkerem Erhitzen bereits etwas  $\text{NH}_3$ . Bei Rotglut Zers. unter Hinterlassung von  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Unl. in k. und h. W. und in Laugen. Ll. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  und Essigsäure. ZEHENTER (*Monatsh.* 21, (1900) 235).

	Berechnet	ZEHENTER Gefunden	
$\text{NH}_4$	1.85		1.68 1.47
U	73.42	73.78	73.99
$\text{H}_2\text{O}$	5.52	5.71	5.16

β)  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst Uranylacetat in wenig verd.  $\text{HCl}$  und W., filtriert, versetzt mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ , saugt den gelatinösen Nd. auf gehärtetem dichten Filter ab, trocknet auf Thon, pulverisiert und läßt kurze Zeit auf Filtrierpapier liegen. — Hellorangegeb. In  $\text{N}_2\text{O}$  läßt sich, selbst bei großem Überschuß, das  $\text{NH}_4$  nicht völlig verbrennen. — Gef. 3.71%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 87.33  $\text{UO}_3$ , also Mol.-Verhältnis 1:4.26. H. GUBLER (*Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins, Dissert., Bern (Basel) 1908*, 31).

γ)  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . *Ammoniumdiuranat*. [Auch einfach Ammoniumuranat, früher Uranoxyd-Ammoniak genannt.] — Fällt beim Versetzen von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  als wasserhaltiges gelbes Pulver nieder. ARFVEDSON. Man trocknet den aus Uranylnitrat-Lsg. mit  $\text{NH}_3$  erhaltenen hellgelben Nd. bei 100°. CARSON u. NORTON (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 219). — Bleibt noch über 100° unverändert, verliert in stärkerer Hitze N,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und wird zu Uranouranioxyd. ARFVEDSON. Bei Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verflüchtigt sich dabei merklich Uran. STOLBA (*Z. anal. Chem.* 3, (1864) 74). Unl. in überschüssigem  $\text{NH}_3$ , ARFVEDSON, ein wenig l. in reinem, nicht in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem Wasser. BERZELIUS. — Läßt sich durch Kochen mit W. nicht von  $\text{NH}_3$  befreien. L. in Ammoniumcarbonat zu Ammoniumuranylcarbonat. [S. dieses.] — Gef. 90%  $\text{UO}_3$ . F. PELIGOT. [Ber. 91.7%  $\text{UO}_3$ . Gef. 72.90, 74.19% U (ber. 76.43). CARSON u. NORTON. [Vgl. a. bei  $7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{UO}_3$ .]

b) *Ammoniumuranylperuranat.*  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)\text{UO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Der durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  zu Uranylнитrat-Lsg. entstehende Nd. löst sich in überschüssigem  $\text{NH}_3$ ; aus dieser Lsg. scheidet starker A. b) ab. Überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  scheint zersetzend zu wirken. — Orangegelber Nd. FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* [2] **31**, (1877) 134). Hellgelb, kristallinisch. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 889). — In der Luftleere getrocknet, weniger zersetzbar an der Luft als das K- und das Na-Salz. Das trockne Salz verglimmt beim Erhitzen wie Zunder und hinterläßt  $\text{UO}_3$  und  $\text{UO}_2$ . Ll. in W. Die Lsg. wird von den meisten Metallsalzen gefällt. KOH oder NaOH scheiden daraus Alkaliuranat ab, während Peruranat gelöst bleibt. FAIRLEY. — Für die Annahme der Zus.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  muß man die Existenz von  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$  zulassen. [Vgl. ds. Handb. I, 1, 228]. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY. — Gef. (Mittel) 4.18%  $\text{NH}_4$ , 59.01 U, 5.8 O (ber. 4.39, 58.54, 5.85). FAIRLEY.

Eine Lsg., welche die Komponenten im Verhältnis der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_5$  enthält, hat nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 41; *C.-B.* **1906** II, 745) gegen 0.1 n. KCl die Potentiale:

Elektrode aus	Pt (groß)	Pt (klein)	Au
nach 1 Stde.	-0.557	-0.540	-0.529
„ 3 Stdn.	-0.530	-0.534	-0.509
„ 15 Stdn.	-0.501	-0.501	-0.427

G. *Hydroxylaminuranate.* a)  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{UO}_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Aus b) durch Erhitzen mit Glycerin bei  $100^\circ$  unter Entw. eines gleichmäßigen Stromes von  $\text{NH}_3$ . Nach 35 Min. keine Gasentw. mehr sichtbar. Die Farbe geht von Hellgelb in Goldgelb über. Waschen mit A. und Ae. — Goldgelb. Amorph. Versprüht lebhaft beim Erhitzen. Scheidet aus Fehling'scher Lsg. viel  $\text{Cu}_2\text{O}$  ab. — Gef. 65.4% U, 6.9 N (ber. 64.5, 7.5). K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **15**, 75; *J. B.* **1897**, 899).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$  bei Zimmertemp. auf b) nach mehreren Stunden. — 2. Man zers. b) mit h. W., wobei sich ein grünbrauner flockiger Nd. (wahrscheinlich wasserhaltiges Uranuranioxyd) abscheidet, und sich  $\text{NH}_3$  und etwas N entwickelt. Aus dem gelben Filtrat nach einigen Stunden. — 3. Aus 1 Mol. b) durch Essigsäure. — 4. Durch Digerieren von Uransäure oder Uranylнитrat mit wss. Hydroxylamin-Lsg. in starkem Überschuß. Selbst bei stark überschüssiger und konz. Hydroxylamin-Lsg. entsteht keine stickstoffreichere Verb., sodaß also die Fähigkeit, sich an Hydroxylaminuranat anzulagern, wohl dem  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht aber dem Hydroxylamin zukommt. K. A. HOFMANN. — 5. Am schnellsten, wenn man zu den orangegelben Fällungen, die Alkalien in Uranylsalz-Lsgg. hervorrufen, ohne zu filtrieren, Hydroxylaminchlorhydrat bis zur schwach sauren Rk. hinzufügt. Die Ndd. ändern daraufhin sofort ihre Farbe und setzen sich nach kurzer Zeit als Kristallpulver zu Boden. KOHLSCHÜTTER u. VOGDT (*Ber.* **38**, 1419; *C.-B.* **1905** I, 1364). Man versetzt die Lsg. von 50 g  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 200 bis 300 cem W. unter Umrühren so lange mit verd.  $\text{NH}_3$ , bis sämtliches U als Ammoniumuranat gefällt ist, fügt eine Lsg. von 14 bis 15 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 50 cem W. zu, rührt kurze Zeit um, saugt nach  $\frac{1}{2}$  Std. ab, wäscht zweimal mit A. und Ae. und läßt über Nacht auf Fließpapier liegen. Neben der Verb. a,  $\beta$ ) wird stets mehr oder weniger eines dunklen Prod. erhalten, dessen Menge beim Stehen stark zunimmt. Die Zers. tritt auch beim Kühlen während der Mischung und beim Stehenlassen des Rk.-Prod. im Dunkeln auf. H. GUBLER (*Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins, Dissert., Bern (Basel)* **1908**, 11). — 6. Man setzt zu der wss. Lsg. von etwas mehr als der ber. Menge von  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  verd. HCl, fügt wss.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  hinzu, rührt tüchtig durch, versetzt allmählich mit NaOH (sobald die überschüssige HCl neutralisiert ist, erzeugt jeder Tropfen NaOH einen gelben flockigen Nd.) bis zur beginnenden alkal. Rk., macht durch 1 bis 2 Tropfen

verd. HCl wieder schwach sauer, läßt stehen, saugt die hellgelben Kristalle, in die der anfangs flockige Nd. übergegangen ist, ab, wäscht zweimal mit wenig A. und Ae. und trocknet. Ausbeute 91.2% der ber. GUBLER (a. a. O., 13). — Prächtig gelbe stark doppelbrechende lang gestreckte Platten, die an beiden Enden unter einem Winkel von 126° zugespitzt sind. Die Auslöschung fällt mit der Längsrichtung der Kristalle zusammen. HOFMANN. Gute gelbgrüne Kristalle. KOHLSCHÜTTER u. VOGDT. Nach (5) beim Stehen zers. [vgl. oben], nach (6) in mehreren Tagen nicht. GUBLER. Beim Erhitzen heftiges Versprühen unter B. eines grünschwarzen Pulvers. K. A. HOFMANN. Beim Erhitzen auf 125° Gewichtsverlust unter Entw. von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>, nach 2 Tagen konstant. Das Erhitzungsprod., dessen U-Gehalt (76%) keiner einfachen Formel entspricht, ist momentan l. in verd. Säuren unter lebhafter Entw. von N und N<sub>2</sub>O. Beim Erhitzen hat sich nämlich das NH<sub>2</sub>OH, vielleicht unter dem katalytischen Einfluß des UO<sub>2</sub>, in H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O zers., wovon nur die ersten beiden entweichen sind, während die letzten beiden in fester Lsg. festgehalten werden. Beim Erhitzen auf 300° in der Luftleere wird das Gas abgegeben, aber nicht nach einem einfachen Gesetz. KOHLSCHÜTTER u. VOGDT. Vgl. hierzu auch: FRIEDHEIM (Ber. 38, 2352; C.-B. 1905 II, 536); KOHLSCHÜTTER u. VOGDT (Ber. 38, 2992; C.-B. 1905 II, 1413); KOHLSCHÜTTER u. HOFMANN (Ann. 307, (1899) 321). Wird unter 100° bei Ausschluß von O nicht zers. Tritt O zu oder wird in einem Gasstrom, der O enthält, erhitzt, so bleibt wasserhaltige Uransäure zurück, und das NH<sub>2</sub>OH entweicht völlig unter quantitativem Zerfall bei Aufnahme von O in H<sub>2</sub>O und gleiche Vol. von N und N<sub>2</sub>O. Steigt in letzterem Falle die Temp. über 100°, so tritt neben der erwähnten Zers. eine in H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und das Erhitzungs-Prod. von KOHLSCHÜTTER und VOGDT auf, aus dem bei Ggw. von W.-Dampf N und N<sub>2</sub>O frei werden. Werden die W.-Dämpfe sofort entfernt, und ist der Gasstrom frei von O, so entstehen neben dem Erhitzungs-Prod. H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und etwas H. Dieselbe Zers. tritt in der Luftleere ein (am vorteilhaftesten zur Darst. des Erhitzungs-Prod.). Aus dem Erhitzungs-Prod., das wahrscheinlich eine Verb. und nicht eine feste Lsg. ist, machen W. oder verd. Säuren N und NO<sub>2</sub> im Verhältnis 1:2 Vol. frei. GUBLER (a. a. O., 78). — Scheidet aus Fehling'scher Lsg. viel Cu<sub>2</sub>O aus. K. A. HOFMANN.

	Berechnet	K. A. HOFMANN Gefunden			
		nach (1)	(2)	(3)	(4)
N	7.17	7.29	7.18		7.21
NH <sub>3</sub> *	0.0	1.21	1.34		
U	61.54	61.08	61.24	60.82	61.20

\* 1 g-Mol. Hydroxylamin liefert bei der Dest. mit verd. NaOH etwa 6 g NH<sub>3</sub>.  
HOFMANN.

	Berechnet	GUBLER Gefunden (5)	
NH <sub>2</sub> OH	16.99	16.81	16.75
U	61.39	62.24	61.51

b) *Mit Ammoniak.* (NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub>. — 20 g (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O werden mit 10 g NH<sub>3</sub>OH.HCl in wenig W. gelöst und mit 100 ccm 7<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. wss. NH<sub>3</sub> versetzt. Es fällt zunächst Ammoniumuranat und löst sich für einige Augenblicke teilweise wieder auf. Nach 10 Minuten ist alles in ein kanariengelbes kristallinisches Pulver übergegangen. Filtriert man sofort nach Zusatz des NH<sub>3</sub> durch ein schwach erwärmtes Filter, so kristallisiert aus der goldfarbigen Lsg. die Verb. in wenigen Minuten. Auch ohne Filtration völlig rein. Nach einigen Stunden ist fast sämtliches U im Nd. Man wäscht mit NH<sub>3</sub>-haltigem W., A. und Ae. und läßt diesen bei gewöhnlicher Temp. abdunsten. Ausbeute 14.8 g (ber. 16.0). — Glänzend kanariengelb, kristallinisch; u. Mk. Täfelchen von rhombischem Umriss, die nach den Diagonalen gerade Auslöschung zeigen. Bei Zimmer-Temp. mehrere Wochen beständig. Bei 70° entweicht das NH<sub>3</sub>. Hält man größere Mengen mehrere Stunden bei dieser

Temp., so verpuffen sie unter Verstäubung eines grünschwarzen Pulvers, wahrscheinlich  $U_3O_8$ . In der Schmp.-Kapillaren bei  $178^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  Verpuffung. Bei allmählichem Erhitzen der trocknen Verb. bis auf  $120^{\circ}$  hinterbleibt reine  $H_2UO_4$  unter Verlust von  $NH_3$  und Hydroxylamin (Gewichtsverlust 24.1 bzw. 24.7%, ber. 24.6). Digerieren mit W. spaltet  $NH_3$  ab [vgl.  $(NH_4O)_2UO_4 \cdot H_2O$  S. 1085)]. Reduziert Fehling'sche Lsg. bei gewöhnlicher Temp. — Beim Kochen mit verd. NaOH keine Reduktion der Uransäure. —  $NH_3$  ist nur lose gebunden und nicht zwischen  $NH_3OH$  und  $UO_4$  gelagert. Das am O sitzende H-At. des  $NH_3OH$  hat Säurecharakter. Der N des  $(NH_4O)_2UO_4$  geht bei der Vereinigung mit  $NH_3$  in die 5-wertige

Form über. Die Konstitution ist danach: 
$$U \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{O}-\overset{H_3}{N}-\text{O}-NH_4 \\ \text{O}-\overset{H_3}{N}-\text{O}-NH_4 \end{array}$$
 K. A. HOFMANN (a. a. O.)

und *Z. anorg. Chem.* **16**, 463; *C.-B.* **1898** I, 1260).

	Berechnet	K. A. HOFMANN Gefunden		
U	59.11	58.72	58.92	58.95
N	13.79		13.99	13.99

(Cl und  $HNO_3$  fehlen. Gef. 2 Mol.  $NH_3OH$  und 2 Mol.  $NH_3$ . HOFMANN.)

## Uran und Schwefel.

**I. Uransulfide.** a) *US. Uranmonosulfid.* — Durch allmähliches Erhitzen von  $U_2S_3$  in reinem trockenem H auf Rotglut während 30 bis 70 Stunden. — Schwarz, amorph, pulverig. Verglimmt bei gelindem Erwärmen auf dem Platinblech. Verhalten gegen Säuren ähnlich wie bei  $U_2S_3$ . ALIBEGOFF (*Ann.* **233**, 117; *J. B.* **1886**, 438).

	ALIBEGOFF			
U	88.23	87.92	87.83	87.5
S	11.77	12.62	10.67	9.44
US	100.00			

b)  $U_2S_3$ . *Uransesquisulfid.* — Durch Erhitzen von  $U_2S_3$  im  $H_2S$ -Strome. Während und nach der Darst. muß jede Spur von Luft ferngehalten werden. Das  $U_2S_3$  muß von jeder Spur Oxybromid frei sein. Beim Vers., die Verb. durch Reduktion von Uransulfid mit H zu erhalten, geht die Reduktion über das Sesquisulfid hinaus. [Vgl. a.)] — Grauschwarz, von der nadelförmigen kristallinen Form des  $U_2S_3$ ; zerrieben schwarzes Pulver. An der Luft Zers. unter Entw. von  $H_2S$ . Entzündet sich beim Erwärmen auf dem Platinblech und geht in  $U_3O_8$  über. Verd. und konz. HCl, verd.  $HNO_3$  sind fast ohne Einw. Bromsalzsäure greift wenig an. Reine rauchende  $HNO_3$  oxydiert unter Feuererscheinung, Königswasser ruhig. ALIBEGOFF.

	ALIBEGOFF		
U	83.33	83.22	83.50
S	16.67	16.60	16.04
$U_2S_3$	100.00		

c)  $US_2$ . *Urandsulfid.* a) *Wasserfrei.* — 1. U vereinigt sich mit S etwa bei dessen Siedepunkt unter Feuererscheinung. PELIGOT. — 2.  $H_2S$  zers. bei Rotglut  $UCl_4$  leicht und ohne Feuererscheinung, unter Entw. von HCl. Die Zers. wird am besten in demselben Rohr vorgenommen, in dem das  $UCl_4$  dargestellt wurde. Das  $US_2$  läßt sich leicht von der im Überschuß angewandten Kohle trennen, weil  $UCl_4$  vor die Kohle sublimiert. H. HERMANN (*Uranverbb.*, Göttingen **1861**, 18; *J. B.*

1861, 258). — 3. Durch Erhitzen von  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ , das dem  $\text{UCl}_4$  wegen der geringeren Flüchtigkeit vorzuziehen ist, in  $\text{H}_2\text{S}$  oder besser, da dieser nur mit größter Mühe vollkommen trocken, wie für die Rk. notwendig, erhältlich ist, in  $\text{H}$ , der S-Dämpfe mitführt. Der  $\text{H}$  streicht in der Porzellanröhre, die zur Rk. dient, in ihrem durch Strahlung schwach erwärmten Teil zunächst über ein Schiffchen mit  $\text{S}$ , dann erst über das stärker erhitze  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ . [Genaueres über die Apparatur im Original.] Die Rk. beginnt gegen  $500^\circ$  und verläuft um so besser, je höher die Temp. ist. Um gute ausgebildete Kristalle zu erhalten, erhitzt man das  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  (im Mermet-Ofen) bis nahe zur Verflüchtigungs-Temp. Nach dem Erkalten laugt man den Inhalt des Schiffchens sofort und sehr schnell mit k. luftfreiem  $\text{W}$ . aus, wobei  $\text{US}_2$  zurückbleibt. — 4. Durch doppelte Umsetzung der Sulfide von  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ . am besten des  $\text{SnS}$ , mit einem Überschuß von  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ , in einem überaus langsamen Strom von trockenem  $\text{H}$ . Andernfalls Verunreinigung durch etwas  $\text{U}_2\text{S}_3$ . Nur durch unwägbare Mengen der fremden Metalle verunreinigt. Arbeitet man nicht bei vollständigem Luftabschluß, so erhält man immer Prodd., die sich dem  $\text{UO}_2\text{S}$  von MILBAUER [vgl. dieses] in ihrer Zus. nähern. Ihr Aussehen ist dem von  $\text{US}_2$  ziemlich ähnlich, immer weniger kristallinisch. A. COLANI (*Compt. rend.* 137, 382; *C.-B.* 1903 II, 707; *Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59).

Nach (2) dunkelbleigrau, fast schwarz und amorph. Bei Weißglut deutliche Kristallflittern (anscheinend vierseitige Säulen); auch, wenn das amorphe Pulver unter einer Boraxdecke starker Weißglut ausgesetzt wird. HERMANN. Nach (3) und (4) kristallinisches Pulver, schwarz bis eisengrau, metallglänzend. A. COLANI. Tetragonal. Metallglänzende Täfelchen von  $c(001)$ ,  $o(111)$ , selten  $a(101)$ .  $a : c = 1 : 0.6152$ .  $(111) : (001) = 41^\circ 1'$ ;  $(111) : (1\bar{1}1) = 55^\circ 18'$ . DE SCHULTEN (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 158). Dieselbe Messung findet sich auch bei COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59). — Gibt beim Reiben einen grauen metallischen Strich, beim Zerreiben im Mörser Geruch nach  $\text{H}_2\text{S}$ . Feuchte Luft oxydiert, obwohl sehr langsam, unter Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  zu schmutzig gelbem basischem Uranylsulfat. Beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von  $\text{SO}_2$  B. von  $\text{U}_3\text{O}_8$ . HERMANN. Nicht zersetzlich und nicht schmelzbar gegen  $1000^\circ$  bis  $1100^\circ$ . Brennt beim Erhitzen an der Luft; unter B. schöner Funken, wenn man es in die Flamme wirft. COLANI. Chlor zers. heftig, doch ohne Feuererscheinung. HERMANN. —  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert langsam in der Kälte, aber nicht sofort, wodurch es möglich ist, das  $\text{US}_2$  vom  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  zu trennen. Indes ist die Rk. genügend, um ein Trocknen des  $\text{US}_2$  in der Luftleere zu verbieten. Nach einigen Stunden würde die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von einem leichten von der Zers. des  $\text{US}_2$  herrührenden Schleier von  $\text{S}$  bedeckt sein.  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf zers. energisch bei Rotglut unter B. von  $\text{UO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefel. COLANI. —  $\text{HNO}_3$  oxydiert zu Uranylsulfat, HERMANN; heftig unter B. von Uranyl nitrat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Schwefel. COLANI. Verd. k. und sd.  $\text{HCl}$  ist fast ohne Einw., konz. löst schon in der Kälte ohne Abscheidung von  $\text{S}$  zu  $\text{UCl}_4$ . HERMANN. Verd.  $\text{HCl}$  greift sehr langsam, konz. schneller, besonders beim Erwärmen an. COLANI. — Über die geringe Abänderung der Phosphoreszenz von  $\text{CaS}$ , das aus Hypopumseheln gewonnen ist, durch Zusatz von  $\frac{1}{1000}$   $\text{US}_2$ : VERNEUIL (*Compt. rend.* 103, (1886) 600; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 302).

	Berechnet von						
	HERMANN		COLANI	HERMANN		COLANI	
U	240	78.95	78.8	78.91	78.89	78.4	78.5
2S	64	21.05	21.1	20.97	20.99	21.0	21.3
$\text{US}_2$	304	100.00	99.9	99.88	99.88	99.4	99.8

β) *Wasserhaltig*(?). —  $\text{Wss. UCl}_4$  erzeugt beim Eintropfen in überschüssiges Ammoniumsulfid unter Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  einen schwärzlichen Nd., der beim Waschen oberflächlich grau wird und sich wie ein Gemenge von Uranihydroxyd und  $\text{S}$  verhält. RAMMELSBURG.

**II. Uran, Schwefel und Sauerstoff. A. Uranoxysulfide. a)  $UO_2 \cdot 2US_2$ .**

*Uranooxysulfid.* — Von H. ROSE (*Gilb.* 73, (1823) 139) zuerst dargestellt, aber für  $UO_2$  gehalten; Natur von H. HERMANN zuerst erkannt. — Durch Glühen von  $U_3O_8$ , H. ROSE, HERMANN,  $UO_2$  oder Ammoniumuranat in  $CS_2$ -Dampf;  $UO_2$  liefert bei Rotglut und bei Weißglut dieselbe Verb. HERMANN. In letzterem Falle scheiden sich außerdem C und S ab. Nach dem Erkalten im  $CS_2$ -Dampf ist dieser durch trockenes  $CO_2$  auszutreiben. Man erhält durch Glühen von  $U_3O_8$  in  $H_2S$  Uranooxyd neben sehr wenig  $US_2$ , ARFVEDSON; nur  $UO_2$  durch Glühen des  $UO_2$  oder des  $U_3O_8$  mit S, LECANU, EBELMEN, oder mit S und  $NH_4Cl$ ; durch Glühen des  $UO_2$ , des  $U_3O_8$  oder des  $UO_3$  in mit trockenem  $CO_2$  gemengtem  $CS_2$ -Dampf, durch Glühen von Uranylsulfat in H oder mit  $K_2S_5$ , durch Glühen von Natriumuranat mit S und  $NH_4Cl$ . HERMANN. — Gelbschwarz, H. ROSE; dunkelbleigrau, fast schwarz. HERMANN. Gibt einen schwarzen, H. ROSE, grauen, HERMANN, metallischen Strich und zeigt beim Zerreiben im Mörser deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch. HERMANN. — Verbrennt an der Luft mit Schwefel- flamme zu  $U_3O_8$ . H. ROSE. — Wird wenig von (verd.) HCl angegriffen, BERZELIUS, ll. in konzentrierter ohne Schwefelabscheidung zu  $UCl_4$ . HERMANN.  $HNO_3$  löst schon in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel, BERZELIUS; rauchende  $HNO_3$  zers. unter Feuererscheinung. In einem Gemenge von  $KClO_3$  und HCl entzündet sich das Pulver. Von frisch bereitetem Chlorwasser wird es ohne Feuererscheinung langsam oxydiert. HERMANN.

				HERMANN	
3U	720	81.82	83.3	81.33	81.84
2O	32	3.64			
4S	128	14.54	13.7	14.67	14.50
$U_3O_2S_4$	880	100.00			

b)  $UO_2S$ . *Uranylsulfid.* — [Vgl. S. 1075]. —  $\alpha$ ) *Rein.* — 1. Werden 10 g nicht umkrist., allmählich geschm. feuchtes KSCN mit 2 g eines Gemenges von Uranooxyden, wie sie durch Glühen von Uranylacetat gewonnen werden,  $\frac{1}{2}$  Stunde über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner geschmolzen, so ist keine Rk. bemerkbar. In der Muffel werden durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges starkes Erhitzen und Auslaugen mit W. sehr schöne Kristalle der Verb. gewonnen. So nur zweimal erhalten. — 2. Durch heftiges Erhitzen (im Rössler'schen Ofen) eines Gemenges von 12 T. KSCN, das zweimal aus A. umkrist., in der Luftleere getrocknet und umgeschmolzen ist, 3 T. durch Glühen von Uranylacetat dargestellter Uranooxyde und 5 T. Schwefelblumen. — Schwarz schillernde nadelförmige Kristalle. Nach SLAVIK tetragonal, zur Messung zu klein. Oxydiert sich schnell mit  $HNO_3$  und Königswasser. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 433).

				MILBAUER	
		nach	(1)	(2)	
U	78.92	78.55	78.93	78.62	78.85
O	10.54				
S	10.54	10.71	10.74	9.18	10.53
$(SiO_2)$				1.00	10.01
$UO_2S$	100.00				0.46)

$\beta$ ) *Unrein.* — Wird aus wss. oder alkoh. Uranylsalz-Lsgg. durch Ammoniumsulfid niedergeschlagen. — Der in wss. Lsg. erzeugte Nd. wird beim Auswaschen mit luftfreiem W. zu schwefelfreiem  $UO_2$ , HERMANN, beim Auswaschen an der Luft rasch zu gelbem  $UO_2(OH)_2$ . REMELÉ. Der aus alkoh. Lsg. gefällte braune Nd. kann mit verd. A. auch bei Luftzutritt ohne Zers. gewaschen werden. Nach dem Trocknen in der Luftleere neben KOH enthält er 80.3%  $UO_2S$ , 18%  $H_2O$  und 1.7% Ammoniumsulfid, welches nicht ausgewaschen werden kann, aber an der Luft allmählich entweicht, wobei dann auch  $UO_2S$  unter B. von  $UO_2(OH)_2$  sich allmählich zu zers. scheint. — Oxydiert sich an der Luft bei  $180^\circ$  bis  $240^\circ$  zu

$U_3O_8$ . Reines W. löst etwas mit brauner Farbe; die Lsg. entfärbt sich an der Luft unter Abscheidung von  $UO_2(OH)_2$  oder Ammoniumuranat. Auch verd., nicht aber abs. A. löst etwas; die braune Lsg. wird bei mehrstündigem Kochen grün, beim Erkalten wieder braun. Konz. HCl löst bei Luftabschluß mit grüner Farbe unter Abscheidung von S zu  $UCl_4$ . Auch verd. Säuren lösen sehr leicht, scheiden  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  des S ab und entwickeln wenig  $H_2S$ . Alkalihydroxyde zers. unter B. von Alkaliuranat. REMELÉ (*Compt. rend.* **58**, 716; *J. B.* **1864**, 234; *Pogg.* **124**, (1865) 114). — Aus wss. Lsg. gefälltes  $UO_2S$  löst sich in wss.  $SO_2$  zur gelben Fl., die beim Kochen das meiste U abscheidet. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 369). Frisch gefälltes  $UO_2S$  wird beim Einleiten von  $SO_2$  zu einer schwarzen, durch k. HCl schwer angreifbaren M., ohne Zweifel Uranooxyd. REMELÉ (*Pogg.* **125**, (1865) 245).

Mit den Sulfiden des K, Na und Ba scheint  $UO_2S$  sehr unbeständige Verb. zu bilden; vielleicht ist der durch Ammoniumsulfid in normalen wss. Uranylalzen erzeugte Nd. sogleich nach der Fällung die entsprechende Ammonium-Verb. REMELÉ. Aus wss. Uranylsalz-Lsg. gefälltes  $UO_2S$  löst sich in überschüssigem Ammoniumsulfid mit dunkelbrauner Farbe, BERZELIUS; mit fast schwarzer Farbe, jedoch nur dann, wenn nicht zu viel Ammoniumpolysulfid zugegen ist. Diese Lsg. ist sehr beständig. Besonders das frisch gefällte  $UO_2S$  wird durch Erwärmen mit überschüssigem Ammoniumsulfid auf  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  schnell und vollständig in ein leicht filtrierbares Gemenge von  $UO_2$  und S verwandelt; bei Ggw. kleiner Mengen fremder Metallsulfide ist es beständiger, auch wird dann U völlig gefällt. Das aus alkoh. Lsg. gefällte  $UO_2S$  wird weder durch Kochen mit überschüssigem Ammoniumsulfid zers., noch rötet es sich beim Stehen unter (k.) Ammoniumsulfid. REMELÉ. — Die Ursache der lösenden Wrkg. des Ammoniumsulfids ist sein Gehalt an  $CO_2$ . Enthält das fällende Ammoniumsulfid kein oder zu wenig Thiosulfat, so geht das Uranylsulfid nach und nach in Prodd. über, die immer mehr Uranooxyd und weniger S enthalten. ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 204). —  $UO_2S$  ist vielleicht im *Uranrot* [siehe U, S und N] enthalten.

B. *Uransulfite*. —  $SO_2$  bildet mit vierwertigem Uran beständige Verb. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190).

a) *Uranosulfite*.  $\alphaBasisch.  $UOSO_3 \cdot 2H_2O$ . Bzw.  $U(OH)_2SO_3 \cdot H_2O$ . — 1. Gesättigte Lsg. von  $Na_2SO_3$  gibt mit wss.  $UCl_4$ -Lsg. unter Freiwerden von  $SO_2$  einen graugrünen Nd., der über  $H_2SO_4$  getrocknet wird. Das Filtrat enthält, wenn  $Na_2SO_3$  vorwaltet, noch etwas von diesem Salze mit grüner Farbe gelöst, welches bei längerem Stehen und Entweichen des  $SO_2$  niederfällt. RAMMELSBURG. — 2. Beim Kochen der unter  $\beta$ ) erwähnten Lsg. BRUNCK (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905**, I, 10). — Verliert beim Erhitzen W. und  $SO_2$  und hinterläßt  $UO_2$ , oder bei Luftzutritt  $U_3O_8$ . Ll. in Säuren. RAMMELSBURG. — Unl. in W., ll. in wss.  $SO_2$ . RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 239).$

		RAMMELSBURG		RÖHRIG	
$UO_2$	272	73.12	72.03	72.98	72.85
$SO_2$	64	17.20	16.60	17.09	
$2H_2O$	36	9.68		9.93	
$UO_2, SO_2, 2H_2O$	372	100.00		100.00	

$\beta$ ) *Normal* [?]. — Uranylsalze geben mit  $NaHSO_3$  einen rotbraunen Nd., der sich in überschüssigem  $NaHSO_3$  unter Übergang in Uranosulfid löst. BRUNCK.

b) *Uranylsulfite*. a) *Von zweifelhafter Zusammensetzung*. — Das von BERTHIER durch Kochen der Lsg. von Ammoniumuranylcarbonat in wss. SO<sub>2</sub> oder eines Uranylsalzes mit Ammoniumsulfid erhaltene gelbe körnige (kristallinische, REMELÉ) Pulver ist nach MUSPRATT (*Ann.* 50, (1844) 259) normales, nach GIRARD (*Compt. rend.* 34, 22; *J. B.* 1852, 376) basisches Uranylsulfid; nach REMELÉ (*Pogg.* 125, 238; *J. B.* 1865, 224), der darin 2.28% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 78.66 UO<sub>3</sub>, 11.96 SO<sub>2</sub> fand, normales mit Ammoniumuranat verunreinigtes Uranylsulfid; nach SCHELLER (*Ann.* 144, 239; *J. B.* 1867, 248) wahrscheinlich Ammoniumuranylsulfid. — Verflüssigtes SO<sub>2</sub> wirkt auf Uranylhydroxyd nicht. GIRARD.

β) *Basisch*. 3UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·5(UO<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O. — Durch Zusammengießen der h. n. Lsgg. von (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Man wäscht mit A., da der Nd. mit h. W. so stark aufquillt, daß der ganze Gefäßinhalt zur Gallerte wird. — Orangefärbig. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* 4, 79; *J. B.* 1893, 312).

	SEUBERT u. ELTEN				
SU	1910.4	67.12	67.22	67.17	
5SO <sub>2</sub>	299.8	14.03	14.06	13.95	13.90
24H	26.00	0.91			
32O	510.72	17.94			

3UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·5(UO<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O 2846.92 100.00

γ) *Normal*. (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·γ<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Aus γ<sup>2</sup>) bei 105°. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* 311, (1900) 1).

	Berechnet	KOHLSCHÜTTER	
		Gefunden	
U	68.18	68.13	68.09
S	9.09	9.08	9.28

γ<sup>2</sup>) *Mit 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus der trockenen Verb. γ<sup>3</sup>) durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer nicht ganz zur Lsg. hinreichenden Menge SO<sub>2</sub> im bedeckten Becherglase. Die anfangs grüne Fl. färbt sich dunkelgelb. An Stelle des hellgrünen fein kristallinischen Bodenkörpers erscheinen größere gelbe Kristalle, die auf Thon gebracht werden. — Goldglänzende Kristallmasse; u. Mk. große langgestreckte Prismen, beiderseits domatisch abgeschlossen, z. T. radialstrahlig angeordnet, prachtvolle Polarisationsfarben bei gerader Auslöschung. Konstitutionsformel: UO<sub>2</sub>—SO<sub>3</sub>—UO<sub>2</sub>

SO<sub>3</sub> SO<sub>3</sub> (Begründung im Original). KOHLSCHÜTTER.

UO<sub>2</sub>—SO<sub>3</sub>—UO<sub>2</sub>

	Berechnet	KOHLSCHÜTTER				(Mittel)
		Gefunden				
U	69.78	69.39	69.10	59.63	59.58	60.05
S	7.97	8.19				8.12
H <sub>2</sub> O	12.33					12.41*

\* Mittel aus 8 Best., die zwischen 12.04 und 12.62% liegen. (Einzelzahlen im Original nicht angegeben.)

γ<sup>3</sup>) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. *Bzw.* (UO<sub>2</sub>)(OH)HSO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. — 1. Man leitet durch in W. verteiltes Uranylhydroxyd von MALAGUTI (siehe UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> auf S. 1072) SO<sub>2</sub> und läßt die gelbe Lsg. freiwillig verdunsten. MUSPRATT, GIRARD. Bei Anwendung von Ammoniumuranat erhält man gleichzeitig BERTHIERS Salz (vgl. α). GIRARD. — 2. Durch Übergießen von Uranylacetat mit wss. SO<sub>2</sub> nach einigem Stehen. RÖHRIG. Durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in eine Lsg. von Uranylacetat. KOHLSCHÜTTER. — 3. 10 g Uranylnitrat und 2.52 g Natriumsulfid werden zu je 20 cm gelöst, und die n. Lsgg. in der Kälte zusammengeworfen. Aus dem gelben stark nach SO<sub>2</sub> riechenden Filtrat von dem unter Entw. von SO<sub>2</sub> entstehenden zitronengelben flockigen Nd., der beim Auswaschen mit W. unter Abspaltung von SO<sub>2</sub> kleisterartig wird, scheidet sich die Verb. am folgenden Tag aus. Im Gemenge mit wenig Hydroxyd auch erhältlich, wenn der Mischung

beider Lsgg. das gleiche Vol. A. zugesetzt, und der hellgelbe Nd. mit A. ausgewaschen wird. Bei Anwendung von  $\frac{n}{10}$  Lsgg. ist die Fällung durch A. reicher an Hydroxyd. SEUBERT u. ELTEN. — 4. Beim Vers., die von SCHELLER beschriebenen Alkaliuranylsulfite darzustellen. LIENAU (*Beitr. z. Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898*). — Gelbe Prismen, GIRARD; zitronengelb. RÖHRIG. Stecknadelkopfgröße gelbe kugelige Aggregate mkt. Säulen. SEUBERT u. ELTEN. Mkr. gelbe lange feine weiche Nadeln von seidenartigem Glanz. LIENAU. Bläßgrün, kristallinisch, u. Mk. verfilzte M. äußerst feiner doppelbrechender Nadeln; bei freiwilliger Verdunstung der Lsgg. in wss. SO<sub>2</sub> büschelförmig verwachsen. KOHLSCHÜTTER. — Bei gewöhnlicher Temp. beständig. RÖHRIG. Geht beim schwachen Erhitzen (unter Luftabschluß, RÖHRIG) in UO<sub>3</sub>, GIRARD, [bei stärkerem Erhitzen?] in ein braunes Prod., MUSPRATT, bei heftigem Glühen über dem Gebläse in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> über. RÖHRIG. Beim Erhitzen im Toluolbade auf 105° nach einer Stunde Gewichtskonstanz unter Austritt von 3.5 Mol. H<sub>2</sub>O. Dem Salze kommt also entweder die Formel (UO<sub>2</sub>)(OH)HSO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O zu, und es geht beim Erhitzen über in (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, oder man hat von vornherein eine Verdoppelung des Moleküls zu (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O anzunehmen. KOHLSCHÜTTER. Unl. in Wasser. KOHLSCHÜTTER. L. in wss. oder alkoh. SO<sub>2</sub>. GIRARD; KOHLSCHÜTTER. Fällt aus diesen Lsgg. beim Kochen, GIRARD; durch Alkalisulfite in gelben Flocken. RÖHRIG.

			GIRARD	MUSPRATT		RÖHRIG		LIENAU
UO <sub>3</sub>	288	67.92	67.4	71.72	68.12	68.03	68.24	67.69
SO <sub>2</sub>	64	15.08	16.4	14.70	14.96		15.01	15.30
4H <sub>2</sub> O	72	17.00	15.7	13.58				
UO <sub>3</sub> ,SO <sub>2</sub> ,4H <sub>2</sub> O	424	100.00	99.5	100.00				
			SEUBERT u. ELTEN			KOHLSCHÜTTER		
						Berechnet	Gefunden	
U	238.8	56.53	56.73		U	56.60	56.36	
SO <sub>3</sub>	79.86	18.91	19.05		S	7.55	7.65	
8H	8.00	1.89						
6O	95.76	22.67						
(UO <sub>2</sub> )SO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	422.42	100.00						

Die von MUSPRATT gegebene Formel mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O ist ungenau. RÖHRIG. BERTHIERS Salz enthält [nach Abzug von 27.53% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] 2 Mol. H<sub>2</sub>O. REMELÉ.

δ) *Sauer* [?]. — Existiert nicht. RÖHRIG. [Vgl. γ<sup>3</sup>.] — In Lsg. besteht wahrscheinlich eine Verb. 2UO<sub>3</sub>·3SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, die nicht isoliert werden konnte, von der aber Salze der Formel R<sub>2</sub>O·2UO<sub>3</sub>·3SO<sub>2</sub> dargestellt sind. [Siehe das NH<sub>4</sub>-, K-, Na-Salz.] KOHLSCHÜTTER (*Ann.* 311, (1900) 1).

C. *Uransulfate*. a) UH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(?) oder U(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(?). — Eine mit Eis gut gekühlte, durch Elektrolyse dargestellte Lsg. von UCl<sub>3</sub> wird in einem langen schmalen Reagenzrohre, am besten Einschlußrohre, mit eiskalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die etwa mit  $\frac{1}{4}$  Vol. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemengt ist, versetzt. Unter starker Erwärmung und Entw. von HCl sofort reichlicher Nd. Die überstehende Fl. ist durch U grün. Man wäscht mit völlig wasserfreiem, wiederholt ausgefrorenem Eisessig. — Braune, in der Durchsicht rote Kristallblättchen. Unter der Lauge bei möglichstem Luftabschluß einige Stunden haltbar. Trocken schnell zu grünem U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oxydiert. W. oxydiert zu vierwertigen Verbb. unter H-Entw. Beim Kochen der grünen Lsg. Abscheidung eines amorphen basischen Sulfats. Die Analysen mußten wegen der leichten Oxydierbarkeit mit feuchtem Material angestellt werden, dem womöglich noch mechanisch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhaftete. Daher ist nur die Dreiwertigkeit des U in der Verb., nicht ihre Zus., sicher. LOEBEL (*Über Halogenverbb. des Urans, Dissert., Berlin 1907*). ROSENHEIM u. LOEBEL (*Z. anorg. Chem.* 57, 234; C.-B. 1908 I, 1150).

b) *Uranosulfate*.  $\alpha$ ) *Basisch*.  $\alpha^1$ )  $\text{UO}_2 \cdot 4\text{UOSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einw. von W. auf  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  unter anderen Bedingungen wie bei  $\alpha^2$ ). — Weniger l. in Mineralsäuren, besonders in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als  $\alpha^2$ ). OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1901, 483; *C.-B.* 1901 II, 1038).

$\alpha^2$ )  $\text{UOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Bleibt beim Behandeln des normalen Salzes mit viel W. ungelöst zurück. PELIGOT. Aus k. wss. Lsg. von  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . GIOLITTI u. BUCCI (*Gazz. chim. ital.* 35 II, 151; *C.-B.* 1905 II, 1226). — 2. Aus der Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  in schwachem A. im Sonnenlichte unter völliger Entfärbung und Geruch nach Aldehyd. EBELMEN. — 3. Man erhitzt  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , raucht ihren Überschuß ab, löst das erhaltene Salzgemenge in W. und kocht, wobei sich  $\alpha^2$ ) abscheidet. Es ist von der noch h. Fl. zu trennen, da es sich beim Erkalten wieder lösen würde. EBELMEN. — 4. Bei behutsamem Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu der Lsg. von  $\beta^3$ ) fällt  $\alpha^2$ ) nieder. Wird auf dem Filter mit wenig k. W. gewaschen und (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , EBELMEN) getrocknet. RAMMELSBERG. — Hellgrünes Pulver, bisweilen seidenglänzend. PELIGOT; EBELMEN. Fast unl. in Wasser. GIOLITTI u. BUCCI. Größere Mengen von W., besonders sd., entziehen unter Schwarzfärbung wachsende Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aber kein Uran. EBELMEN. [Vgl. a.  $\beta^3$ ].]

			EBELMEN		RAMMELSBERG		GIOLITTI u. BUCCI	
			Mittel				Berechnet	Gefunden
$\text{UO}_2$	272	70.10	71.53	68.31	U	61.70	61.24	
$\text{SO}_3$	80	20.62	19.17	19.19	$\text{SO}_4$	24.85	24.66	
$2\text{H}_2\text{O}$	36	9.28						
$\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	388	100.00						

EBELMEN fand zu viel U und zu wenig Säure, weil das Salz sich schon während des Auswaschens z. T. zers. hatte. Verliert bei  $220^\circ$  9.77%  $\text{H}_2\text{O}$ , enthält also 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . RAMMELSBERG.

$\beta$ ) *Normal*.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — Außer den beschriebenen sind wegen des Verlaufs der Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $\beta^3$ ) Hydrate mit 3 und mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  anzunehmen. GIOLITTI u. BUCCI.

$\beta^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Durch Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu der schwefelsauren Lsg. von  $\beta^2$ ). — Grau, nadelig. Eigenschaften wie bei  $\beta^2$ ). — Gef. 50.70% U, 13.71 S (ber. 51.28, 13.67). KOHLSCHÜTTER (*Ber.* 34, 3619; *C.-B.* 1901 II, 1260).

$\beta^2$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . 1. *Monouranosulfat*. — 1. Man löst  $\text{U}_3\text{O}_8$  in einem Überschuß von h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verdünnt mit W. und läßt in der Luftleere verdunsten. Nur bei sehr überschüssiger Säure schießt  $\beta^2$ ) an (vgl.  $\alpha^2$ )); die Mutterlauge enthielt viel  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ . — 2. Weit leichter zu erhalten, wenn man die nach (1) erhaltene wss. Lsg. mit wenig A. mischt und in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte aussetzt. Man gießt die nach Aldehyd riechende Fl. (welche beim Abdampfen und Erkalten noch mehr  $\beta^2$ ) liefert) von den Kristallen ab und trocknet diese auf Fließpapier an der Luft. EBELMEN. — 3. Durch Verreiben von Uranooxalat mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eingießen des erhaltenen Breies in A., Waschen mit A. und Ae. KOHLSCHÜTTER. — 4. Aus 1 g  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  durch 12 g W., 6 g A. und 3.12, 3.45 oder 4.68 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bzw. 6 g 95%ig. A. und 0.9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im direkten Sonnenlicht. GIOLITTI u. BUCCI (*Gazz. chim. ital.* 35 II, 151; *C.-B.* 1905 II, 1226). — 5. Man fügt zu 5 bis 10%ig. Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ , die keinen Überschuß von Säure enthält, in kleinen Portionen  $\text{NaHSO}_3$  als Pulver oder in konz. Lsg. (wodurch Grünfärbung erfolgt), bis ein Nd. erscheint, den man in einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst, fällt die schön grüne Lsg. mit dem gleichen Volum 90%igen A., wäscht mit alkoholhaltigem W., löst in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verdampft bei mäßiger Wärme. Ausbeute bis über 60%.

ALOY u. AUBER (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883). — Luftbeständige tiefgrüne Kristalle. EBELMEN. Rhombisch bipyramidal. Tafelförmige Kristalle nach  $b\{010\}$ , mit  $p\{111\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $k\{021\}$ ,  $n\{120\}$ , selten  $a\{100\}$ .  $a:b:c = 0.7563:1:0.3805$ .  $(111):(1\bar{1}1) = *38^{\circ}07'$ ;  $(111):(\bar{1}11) = *51^{\circ}09'$ ;  $(120):(010) = 33^{\circ}28'$ ;  $(101):(\bar{1}01) = 54^{\circ}21'$ ;  $(021):(0\bar{2}1) = 75^{\circ}40'$ . Isomorph mit dem entsprechenden Thoriumsulfat. HILLEBRAND u. MELVILLE (*Am. Chem. J.* **14**, 17; *Chem. N.* **65**, 230; *J. B.* **1892**, 21). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 477). Fast weißes Pulver. KOHLSCHÜTTER. Hellgrün. Verliert über  $H_2SO_4$  bei einem Druck von 19 bis 20 mm Hg schnell 1 Mol.  $H_2O$ , den Rest sehr langsam. GIOLITTI u. BUCCI. Gibt beim Erhitzen an der Luft  $SO_3$  ab und verwandelt sich in normales Uranylsulfat. Hinterläßt beim Glühen in H schwefelfreies  $UO_2$ . Wasser wird milchig, sauer und zersetzt unter B. von  $\alpha$ ). An der Luft absorbiert diese Fl. schnell Sauerstoff und löst dann das abgeschiedene Salz wieder mit gelber Farbe. EBELMEN. Ll. für einen Augenblick in W., um gleich darauf zersetzt auszufallen. KOHLSCHÜTTER. Ähnelt  $\beta^3$ ), durch W. noch leichter hydrolysiert. GIOLITTI u. BUCCI. L. in verd.  $H_2SO_4$  und besonders in verd. HCl, aber swl. in den konz. Säuren. EBELMEN. Ll. in verd.  $H_2SO_4$ . In dieser Lsg. leicht oxydabel. Beim Eindampfen Abscheidung feiner Nadeln, die, auf Thon gebracht, eine asbestartige nicht einheitliche M. darstellen. KOHLSCHÜTTER.

2. *Diuranosulfat*.  $U_2(SO_4)_4 \cdot 8H_2O$ . — Aus der Lsg. der nach (3) dargestellten Verb. 1) in verd.  $H_2SO_4$  durch Eindampfen. — Wird von W. ohne vorherige Lsg. langsam zersetzt. Unl. in verd.  $H_2SO_4$ . Beim längeren Kochen geht nur Uranylsulfat in Lsg. Auf Grund des verschiedenen Verhaltens, und da diese Verb. sich nur dann bildet, wenn vorausgehend Gelegenheit zur B. des in Lsg. anzunehmenden sauren Sulfats gegeben ist, wird die doppelte Formel angenommen. KOHLSCHÜTTER. — Aus der Lsg. von 1) in verd.  $H_2SO_4$  ließen sich entgegen KOHLSCHÜTTER durch Verdunsten bei  $25^{\circ}$  nicht dunkelgrüne Kristalle von 2) erhalten, es schied sich immer die hellgrüne Verb. 1) ab. GIOLITTI u. BUCCI.

			EBELMEN Mittel	HILLEBRAND
$UO_2$	272	53.97	53.02	53.99
$2SO_3$	160	31.74	31.85	31.94
$4H_2O$	72	14.29		14.13
$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	504	100.00		100.06
	KOHLSCHÜTTER			GIOLITTI u. BUCCI
Berechnet	(1) Gefunden	(2)	Berechnet	Gefunden
U 47.62	47.32	47.98	U 47.45	47.16 47.00
S 12.70	13.11	12.86	$SO_4$ 38.22	38.75 38.63

Mol.-Verhältnis  $UO_2 : SO_3 : H_2O = 1.00 : 2.00 : 3.94$ . HILLEBRAND.

$\beta^3$ ) *Mit 8 Mol.  $H_2O$* . — Vgl. a.  $\beta^4$ ). — 1. Am besten durch Einw. des Lichtes auf eine Lsg. von  $(UO_2)SO_4$  in A. nach Hinzugabe von etwas  $H_2SO_4$ . ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 381; *C.-B.* **1902** II, 100). Aus 1 g  $(UO_2)SO_4$ , 4 g W., 2 g 95%ig. A. und 0.863 g  $H_2SO_4$  — die Menge der letzteren kann unter sonst gleichen Umständen erhöht werden — beim mehrstündigen Stehen im direkten Sonnenlicht. GIOLITTI u. BUCCI. — 2. Man behandelt Uranylsulfat oder einfacher das (durch Erhitzen eines Uranylsalzes einer flüchtigen Säure erhaltene)  $U_3O_8$  mit A. und einem Überschuß von konz.  $H_2SO_4$ , rührt die M., die immer grüner wird, fügt, wenn nötig, noch A. und  $H_2SO_4$  zu, verjagt, sobald die Umwandlung (in 2 oder 3 Stunden) vollständig ist, den größten Teil der überschüssigen  $H_2SO_4$ , läßt erkalten, löst in W., das etwas  $H_2SO_4$  enthält, filtriert von etwas kohliger M. und nicht angegriffenem  $U_3O_8$  ab, fällt durch A.

(bei richtig geleiteter Operation enthält die Fl. nur noch sehr wenig  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ ), bringt das  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  aufs Filter, entwässert bei  $200^\circ$  (da sonst die Verb. nur langsam l. ist), löst in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltendem W. und kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 342).

Grüne luftbeständige Säulen. DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 48). Tiefgrüne Kristalle. GIOLITTI u. BUCCI. Sehr luftbeständige (beständiger als  $\beta^4$ ) mit  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  isomorphe Kristalle. Monoklin prismatisch;  $a:b:c = 0.7190:1:0.5697$ ;  $\beta = 93^\circ 24'$ . Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $q\{021\}$ ,  $\pi\{221\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *71^\circ 20'$ ;  $(001):(110) = *78^\circ 14'$ ;  $(001):(111) = *42^\circ 56'$ ;  $(001):(221) = 65^\circ 4'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 46^\circ 52'$ ;  $(221):(2\bar{2}1) = 63^\circ 56'$ ;  $(001):(021) = 48^\circ 41'$ . Ebene der optischen Achsen  $\{010\}$ . Erste Bisectrix positiv. WYROUBOFF. Von DE LA PROVOSTAYE für rhombisch gehalten. Ältere Messungen von ihm. Lage und Intensität der Banden des Absorptionsspektrums: BEQUEREL (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1254). — Verliert im Exsikkator erst in 60 Stunden etwa 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei einem Druck von 19 bis 20 mm Hg in 31 Stunden 4 Mol. GIOLITTI u. BUCCI. Geht unter Luftabschluß beim langsamen Erhitzen unter  $90^\circ$  in  $\beta^2$  über, gegen  $300^\circ$  hinterbleibt wasserfreies  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ , beim Glühen zunächst  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ , schließlich  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Verliert im Wassertrockenofen bei  $100^\circ$   $19.12\% = 6$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in 8 Stunden, in den folgenden 8 Stunden nur  $0.52\%$ . GIOLITTI u. BUCCI. Verliert bei  $120^\circ$   $6\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef.  $20.02\%$ , ber. 20.31), bei  $200^\circ$   $7\frac{1}{2}$  Mol. (gef.  $23.60\%$ , ber. 23.312), zersetzt sich teilweise bei völliger Entwässerung. WYROUBOFF.

Viel W. zersetzt in sich abscheidendes Salz  $\alpha^2$ ) und in eine grüne saure Lsg. PELIGOT. Bei der Behandlung mit W. hinterbleibt  $\alpha^2$ ) [oder  $\alpha^1$ ], OECHSNER DE CONINCK] [vgl. S. 1093]. Die Verb. erleidet demnach teilweise Hydrolyse, deren Grad von der Temp. abhängt. Bei über  $25^\circ$  läßt sich eine gesättigte Lsg. bereiten.  $10\%$  ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst etwas der Verb. unzersetzt. GIOLITTI u. BUCCI. Zerfließlich. 1 T. löst sich bei  $13^\circ$  in 4.23 T. W., bei  $9.1^\circ$  in 4.4 T. Die Lsgg. setzen beim Stehen im Dunkeln nach 24 bis 30 Stunden geringe Mengen eines basischen Salzes ab, dessen B. von der Temp. abhängig zu sein scheint. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 94; *C.-B.* **1902** I, 849). L. in 5.8 T. HCl (verd. mit 4 Vol. W.) bei  $9.2^\circ$ , in 5.4 T. reiner  $\text{HNO}_3$  (verd. mit 4 Vol. W.) bei  $11.2^\circ$ , in 4.57 T. Selensäure, D. 1.4, (verd. mit 4 Vol. W.) bei  $11.4^\circ$ , in 8 T. 94-grädigem A. (verd. mit 4 Vol. W.) bei  $10.4^\circ$ . OECHSNER DE CONINCK. L. bei  $+10^\circ$  in 6.45 T.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (verd. mit 4 Vol. W.), bei  $15.1^\circ$  in 4 T. HBr (verd. mit 4 Vol. W.), bei  $15.5^\circ$  in 4.1 T.  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (verd. mit 4.5 Vol. W.). OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 161; *C.-B.* **1902** I, 1152; *Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903** I, 314).

Dichte der Lsgg. [D. bezogen auf W., D<sup>1</sup> bezogen auf Säure] nach OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 483; *C.-B.* **1901** II, 1038):

## In Wasser:

$t^\circ$	16	16.8	16	17.8	17.2	18	18.3	17.4	15.2	15.6
% Salz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D.	1.0058	1.0107	1.0165	1.0218	1.0272	1.0320	1.0379	1.0429	1.0485	1.0539

In  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1.14:

$t^\circ$	18.7	18.3	17.4	17.6	18.1
% Salz	1	2	3	4	5
D <sup>1</sup> .	1.0038	1.0083	1.0123	1.0162	1.0204
D.	1.1442	1.1494	1.1539	1.1583	1.1626

## In HCl, D. 1.046:

$t^\circ$	16	17	18	18.4	17.6
% Salz	1	2	3	4	5
D <sup>1</sup> .	1.0063	1.0109	1.0154	1.0199	1.0243
D.	1.0525	1.0572	1.0619	1.0667	1.0714

Löslichkeit in Glykol bei  $14.8^\circ = 3.15\%$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 275; *C.-B.* **1905** II, 883). — Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{BaCl}_2$  selbst

in der Wärme einen Nd., der U enthält und eine  $H_2SO_4$  enthaltende Fl.; demnach ist die Verb. komplex. WYROUBOFF. Stark verd. Lsgg. von  $\beta^3$ ) und  $PtCl_4$  reagieren in der Dunkelheit und im diffusen Licht nicht aufeinander; im direkten Sonnenlicht wird das  $U(SO_4)_2$  zu  $(UO_2)SO_4$  oxydiert und letzteres z. T. unter Abscheidung von basischem Sulfat zersetzt. OEGHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [7] 28, 5; C.-B. 1903 I, 314).

	WYROUBOFF					Berechnet	GIOLITTI u. BUCCI	
							Gefunden	
$UO_2$	47.22	46.82	47.03	47.23	47.04			
$SO_3$	27.78	28.30	28.26	28.05	28.30	U	41.46	40.84
$H_2O$	27.00					$SO_4$	33.45	33.56
$U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$	100.00							40.73
								33.59

Der gef. geringe Überschuß an  $SO_3$  rührt sehr wahrscheinlich von der Ggw. einer kleinen Menge sehr saurer Mutterlauge her, von der die Kristalle schwer zu befreien sind. WYROUBOFF.

$\beta^4$ ) Mit 9 Mol.  $H_2O$ . — Von PELIGOT als  $\beta^3$ ) beschrieben, von RAMMELBERG als  $\beta^4$ ) erkannt. — 1. Entsteht nur in sehr wenig saurer Lsg. WYROUBOFF. — 2. Kristallisiert aus der Lsg. von  $UO_2$  in sd. konz.  $H_2SO_4$ . RAMMELBERG (*Pogg.* 56, (1842) 129; 59, (1843) 14). — 3. Man mischt konz. wss.  $UCl_4$ -Lsg. mit  $H_2SO_4$ , treibt aus der Kristallmasse die  $HCl$  durch Erhitzen aus, löst die grüne Gallerte in W. und läßt kristallisieren. Häufig erhält man so ein Gemenge von  $\alpha$ ) und  $\beta^4$ ). PELIGOT. — 4. Man versetzt in der Kälte eine Lsg. von Uranyl-sulfat nach und nach mit  $Na_2S_2O_3$ , löst einen entstehenden Nd. gerade in  $H_2SO_4$ , filtriert, fällt die grüne Lsg. bei  $90^\circ$  mit A., wäscht das niedergefallene basische Sulfat durch Dekantieren mit A., bis die Fl. farblos ist, filtriert, löst den Nd. in k., möglichst wenig verd.  $H_2SO_4$  und läßt über  $H_2SO_4$  kristallisieren. ALLOY bei WYROUBOFF. Man erhält eine ziemlich schlechte Ausbeute und die Verb. im Gemenge mit  $Na_2SO_4$ . Aber die sehr wenig saure Lsg. verhindert die B. von  $\beta^3$ ). WYROUBOFF. — Isomorph mit  $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ . RAMMELBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1886, 603). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.5970 : 1 : 0.6555$ .  $\beta = 97^\circ 49'$ . Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ .  $(110) : (1\bar{1}0) = 61^\circ 12'$ ;  $(100) : (001) = 82^\circ 11'$ ;  $(110) : (001) = 83^\circ 16'$ ;  $(011) : (010) = 57^\circ 0'$ ;  $(011) : (110) = 67^\circ 57'$ . Spaltbar vollkommen nach a, deutlich nach q. Ebene der optischen Achsen zenkrecht zu  $\{010\}$ . Erste Mittellinie bildet mit der c-Achse  $17^\circ$  im spitzen Winkel  $\beta$ . Großer Achsenwinkel. FOCK bei RAMMELBERG. Früher von RAMMELBERG (*Pogg.* 56, (1842) 129) als rhombisch betrachtet, nach Fock eine Folge von Zwillingbildung nach  $\{100\}$ . Verwittert leicht unter Verlust von 1 Mol.  $H_2O$ . WYROUBOFF. Verliert beim Erhitzen langsam das Wasser; bei  $200^\circ \frac{5}{6}$  der Gesamtmenge, bei  $230^\circ 21.34 \frac{0}{10}$  (für 7 Mol. ber. 21.88); nahe der Glühhitze entweicht  $H_2O$  völlig nebst etwas  $SO_3$ , im ganzen 26.35  $\frac{0}{10}$ . Der gelbe Rückstand läßt nach anhaltendem Glühen  $U_3O_8$  zurück. Die mit wenig verd.  $H_2SO_4$  oder  $HCl$  bereitete Lsg. trübt sich beim Erhitzen. Andererseits fallen konz.  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  aus der wss. Lsg. Kristalle des unveränderten Salzes. Wenig  $NH_3$  fällt aus der wss. Lsg. Salz  $\alpha$ ), mehr fällt Uranohydroxyd. RAMMELBERG. Bezüglich der Eigenschaften vgl. a.  $\beta^3$ ).

	Berechnet		PELIGOT		RAMMELBERG	
	VON RAMMELBERG		Gefunden		(Mittel)	
$UO_2$		45.80	46.3		45.81	
$SO_3$		26.94	29.5		27.91	

$\gamma$ ) Sauer.  $2U(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4$  (?) — Wird der aus Uranooxalat und konz.  $H_2SO_4$  entstandene Brei in so wenig W. gegossen wie gerade zur Lsg. hinreicht, so erstarrt die Lsg. nach kurzer Zeit. Abgesaugt, nochmals [?] in absol. A. gebracht und lufttrocken analysiert, ergaben zwei Best. 34.47

bzw. 39.8% U, 27.65 bzw. 31.66 S; U: S = 0.14 : 0.34 bzw. = 0.16 : 0.40 = U<sub>2</sub>:S<sub>5</sub>. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **34**, 3619; *C.-B.* **1901** II, 1260).

c) *Uranouranisulfat*. 3UO<sub>2</sub>,UO<sub>3</sub>,2SO<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O. — Natürlich, mit wenig Cu, Fe und Ca verunreinigt, als *Voglianit*. — Analyse von LINDACKER bei VOGT (*Gangverhältn. u. Mineralreichth. Joachimstals, Teplitz* **1857**, 95) und DANA (*Syst.*, 5. Aufl., 668).

d) *Uranylsulfate*. α) *Basisch*. α<sup>1</sup>) 4UO<sub>3</sub>,SO<sub>3</sub>,7H<sub>2</sub>O. — Durch Erhitzen einer etwa 15% ig. wss. Lsg. von (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub> gegen 250°. — Schmutziggelbe verfilzte Kristallkrusten aus mkr. Nadeln. Das H<sub>2</sub>O entweicht erst bei hoher Temp. und ist deshalb Konstitutionswasser. ATHANASESCO (*Compt. rend.* **103**, (1886) 271).

α<sup>2</sup>) 3UO<sub>3</sub>,SO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O. 1. *Verschiedenes*. — BaCO<sub>3</sub> entzieht dem wss. (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub> in der Kälte 2/3 des SO<sub>3</sub>. Die Lsg. des dreibasischen Salzes läßt sich kochen und zur Trockne abdampfen, ohne ein unl. Salz abzuschleiden. Mit BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Ba(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> liefert sie 1. basische Uranylsalze, die dunkler gefärbt als die normalen sind. ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **26**, 208; *J. B.* **1858**, 115).

2. *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Durch Erhitzen einer etwa 3% ig. wss. Lsg. von (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub> gegen 250°. — Zitronengelbes, aus mkr. Kristallen bestehendes Pulver. Unl. in W. und dadurch unzersetzbar. Das H<sub>2</sub>O entweicht erst bei hoher Temp. und ist daher Konstitutionswasser. ATHANASESCO.

3. *Mit 14 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Natürlich als *Uraconit*, eine amorphe, erdige oder schuppige orangefarbene Masse. Analyse von LINDACKER.

α<sup>3</sup>) 2UO<sub>3</sub>,SO<sub>3</sub>. — Der durch NH<sub>3</sub> in wss. (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub> erzeugte Nd. löst sich wieder, bis die Hälfte der Säure neutralisiert ist. Die Fl. wird milchig und setzt wenig weißlichen Nd. ab. ORDWAY.

α<sup>4</sup>) 3UO<sub>3</sub>,2SO<sub>3</sub>,12H<sub>2</sub>O. — Natürlich als kupferfreier *Zippeit*. Analyse von LINDACKER.

β) *Normal*. (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>. β<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — 1. Beim Erhitzen von β<sup>3</sup>) auf 300°, EBELMEN, oberhalb 175°. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 122; *C.-B.* **1901** I, 1354). — 2. Beim Abdampfen der Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in bernsteingelben, nicht fluoreszierenden Kristallen, die schwache Glühhitze ohne Zers. ertragen und aus der Luft allmählich W. anziehen. SCHULTZSELLACK (*Ber.* **4**, 13; *J. B.* **1871**, 332). Das nach (1) erhaltene Salz nimmt aus der Luft 3 Mol. H<sub>2</sub>O auf. EBELMEN. Einw. von S: BRÜCKNER (*Monatsh.* **27**, 49; *C.-B.* **1906** I, 1142).

β<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Verb. β<sup>3</sup>) verliert bei 100° etwa 1.5 Mol., zwischen 110° und 115° den Rest des zweiten Mol. H<sub>2</sub>O. OECHSNER DE CONINCK; bis 160° bis 2 Mol. H<sub>2</sub>O. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, (1895) 213, 231). — 2. Man fügt das gleiche Vol. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur gesättigten Lsg. von (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>. LESCOEUR. — Nimmt an feuchter Luft schnell 2 Mol. H<sub>2</sub>O auf. OECHSNER DE CONINCK. [Dissoziation s. unter β<sup>3</sup>)].

		LESCOEUR nach (2)
UO <sub>3</sub>	74.6	73.25
SO <sub>3</sub>	20.7	20.0
H <sub>2</sub> O	4.7	
(freie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		3.49)
(UO <sub>2</sub> )SO <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O	100.0	

β<sup>3</sup>) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — [Nach EBELMEN und BUCHHOLZ 2(UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),7H<sub>2</sub>O. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 549 und GMELIN nehmen nur 6 Mol. H<sub>2</sub>O an, ebenso alle späteren Autoren auf die einfache Formel 3 Mol.) — 1. Man oxydiert die Lsg. des U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in h. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Zusatz von W. durch HNO<sub>3</sub>. ARFVEDSON. — 2. Man dampft wss. UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Trockne ab, verjagt die überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

durch Erhitzen, löst den Rückstand in W., dampft zum Syrup ab und läßt kristallisieren. EBELMEN. Die Kristallisation erfolgt schwierig. — 3. Durch Pulvern von  $\text{UO}_2(\text{OH}_2)$  mit  $\text{KHSO}_4$  oder  $\text{NaHSO}_4$  im Porzellanmörser nach dem Vorgehen von SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290), Aufnehmen mit W. und Konzentrieren der klaren gelben Lsg. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 833; *C.-B.* **1904** II, 879).

Kleine zitronengelbe Säulen, BUCHOLZ; bald gelbe, bald grüne Kristalle. LECANU. U. Mk. prachtvolle, dunkelblaugelb und grün schimmernde asternähnliche Blumen, die durch Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  in farnkrautähnliche sechsblättrige Sterne verwandelt werden. REINSCH (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 561). Rötet Lackmus. LECANU.  $D_4^{16.5}$  3.280. SCHMIDT bei CLARKE (*Am. Chem. J.* **5**, (1883) 240). — Verwittert langsam an der Luft und verliert dabei 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . In trockenem Luftstrome verliert es bei  $100^\circ$   $10.5\frac{0}{10}$   $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für 5 Mol. 10.44), gegen  $300^\circ$  sämtliches. EBELMEN. Dissoziation nach LESCOEUR:

Gesättigte Lsg.		Tension in mm Hg (etwa)
$(\text{UO}_2)\text{SO}_4$	2.75 $\text{H}_2\text{O}$	10.8
"	2.3 "	11.
"	1.7 "	9.8
"	1.3 "	9.7
"	1.1 "	9.2
"	1 "	4.5
"	"	niedriger als 2.

Über die Dissoziation [dieser Verb.?] vgl. a. PAREAU (*Wied. Ann.* **1**, 39 u. 57; **2**, 144; *J. B.* **1877**, 140). [Über das Verhalten bei  $160^\circ$  vgl.  $\beta^2$ .] Beim Glühen an der Luft bleiben  $64\frac{0}{10}$   $\text{U}_3\text{O}_8$  (ber. 65.58), das etwas  $\text{SO}_3$  enthält. BUCHOLZ. Im H-Strome geglüht, liefert das Salz  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , dann  $\text{H}_2\text{S}$  und S, während schwefelfreies  $\text{UO}_2$  zurückbleibt. EBELMEN. Liefert bei Dunkelrotglut ein Gemisch von orangefarbenem  $\text{UO}_3$  mit etwas grünem  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Bei schnellem Glühen entsteht bald grünes  $\text{U}_3\text{O}_8$ , bald schwarzes  $\text{U}_2\text{O}_5$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354). — 1 T. löst sich in 0.6 T. k. W. zu einem dünnen Syrup, in 0.45 T. sd. W.; BUCHOLZ; l. in 0.47 T. W. von  $21^\circ$  und in 0.28 T. sd., EBELMEN; bei  $13.2^\circ$  in 5.3 T. W.; bei  $14.1^\circ$  in 5.16; bei  $15^\circ$  in 4.95; bei  $15.5^\circ$  in 4.88; im Mittel also bei gewöhnlicher Temp. in 5 T. Wasser. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 349; *C.-B.* **1901** II, 678). 1 T. löst sich in 25 T. k., in 20 T. sd. abs. Alkohol, BUCHOLZ; in 37.9 T. 85grädigem A. bei  $16.7^\circ$ , in 38.6 T. bei  $15.8^\circ$ ; in 3.25 T. gewöhnlicher konz. reiner HCl bei  $13.6^\circ$ ; in 5.9 T. reiner HBr, D. 1.21, bei  $12.9^\circ$ ; in 10.8 T. gewöhnlicher reiner konz.  $\text{HNO}_3$  bei  $12.3^\circ$ ; in 4.3 T.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1.138, bei  $12.7^\circ$ , weniger l. in stark konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; in 5.6 T. Königswasser (gleiche Vol. konz. HCl u. konz.  $\text{HNO}_3$ ) bei  $15.4^\circ$ ; in 3.7 T. Selensäure, D. 1.4, bei  $15.3^\circ$ . Kaum l. in organischen Säuren (wie in sehr konz. Ameisensäure und Eisessig). OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 94; *C.-B.* **1902** I, 849; *Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903** I, 314). Löslichkeit in Glykol bei  $15^\circ$ :  $1.15\frac{0}{10}$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 275; *C.-B.* **1905** II, 883).

Dichte der Lsgg. nach OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 349; *C.-B.* **1901** II, 678):

In Wasser:

$t^\circ$	14	15.5	11.3	10.2	10.2	10.0	14	15.6	11	10.3	11.4	11.6
%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D.	1.0062	1.0113	1.0172	1.0229	1.0280	1.0338	1.0389	1.0442	1.0503	1.0557	1.0612	1.0669

In  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1.168 (D.<sup>1</sup> = Dichte bezogen auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

t°	20.6	22.2	21.1	22.7	22.3
‰	1	2	3	4	5
D. <sup>1</sup>	1.0050	1.0082	1.0129	1.0165	1.0204
D.	1.1738	1.1775	1.1830	1.1872	1.1918

Lösungswärme bei  $17.3^\circ + 5.5$  Kal., OECHSNER DE CONINCK; (für 1 Mol. auf 100 bis 2500 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$  bis  $20^\circ$ ) im Mittel + 5.1 Kal. ALOY (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898). Brechungsindex einer  $\text{S}^{90}_{10}$  ig. Lsg. 1.365, einer  $10^0_{10}$  ig. 1.371. OECHSNER DE CONINCK. — Dissoziation der gesättigten Lsg. etwa 10.8 mm Hg. LESCOEUR. — Die mit A. versetzte Lsg. setzt im Sonnenlichte sämtliches U als  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  ab. BUCHHOLZ; EBELMEN. Aus einer Lsg. von 1 g Uranylsulfat in 4 g W., 0.9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 8 g A. scheidet sich ein blaugrünes Pulver ab, das, rasch abgesaugt und getrocknet, alsbald an der Luft unter Gew.-Verlust in eine dunkelgrüne M. übergeht. Aus der Lsg. von 1 g Uranylsulfat in 4 g W., 6 g A. und 1.86 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zunächst grünes Pulver, das sich beim Stehen in der Mutterlauge in eine hellgrüne M. verwandelt. GIOLITTI u. BUCCI (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 151; *C.-B.* **1905** II, 1226). Eine wss. mit einem starkem Überschuß von Glykol versetzte Lsg. färbt sich nach zweistündiger Belichtung mit Sonnenlicht vollständig grün und schlägt nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden reichlich Uranosulfat nieder, während ein Zusatz von Glycerin höchstens eine leichte Grünfärbung erzeugt. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 360; *C.-B.* **1905** II, 1228). Bei Elektrolyse zeigt die wss. Lsg. analoges Verhalten. Zuerst setzt sich gelbes  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ab, dann ein olivgrüner Nd., der aus dem grünen  $\text{U}_3\text{O}_8$  und geringen Mengen eines basischen Sulfats besteht, und schließlich, wenn sich die Fl. erwärmt, schwarzes  $\text{U}_2\text{O}_5$ . Bei Einw. von violetten Strahlen in wss.-alk. Lsg. entsteht zunächst ein violettes Uranouranidhydroxyd, schließlich schwarzes  $\text{U}_2\text{O}_5$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 161; *C.-B.* **1902** I, 1152; *Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903** I, 314).

	Berechnet		EBELMEN Gefunden (Mittel)		BUCHHOLZ Gefunden		Berechnet		LESCOEUR Gefunden	
$2\text{UO}_3$	576	66.82	66.74	70	$\text{UO}_2$	68.25				
$2\text{SO}_3$	160	18.56	18.60	18	$\text{SO}_3$	18.95			19.0	

$\gamma^1$  Sauer.  $\gamma^1$  Von unbestimmter Zusammensetzung. — Nach BERZELIUS (*Berz. J. B.* **22**, (1843) 122) krist. aus der schwach sauren Lsg. von  $\beta$ ) das Salz  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  in wawellitähnlichen Kristallen, aus der Lsg. von  $\beta$ ) in h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Salz  $\text{UO}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ . PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 549) erhielt aus der sauren Lsg. von  $\beta$ ) nur zerfließliche Gemenge von  $\beta$ ) und  $\gamma^3$ ) mit 57.7 bis 60%  $\text{UO}_3$  und 26.9 bis 30.1%  $\text{SO}_3$ . DRECKMANN erhielt durch Auflösen von  $\beta$ ) in wenig h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und langsames Erkalten, zuletzt in einem Kältegemisch, haselnußgroße Aggregate radial geordneter Nadeln mit 62.7 bis 63.3%  $\text{UO}_3$ , 21.72  $\text{SO}_3$ , 15 bis 14.5  $\text{H}_2\text{O}$ ; sie sind daher nach DRECKMANN wohl nur ein Gemenge von  $\beta$ ) mit etwa 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\gamma^2$ )  $2(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt zu einer Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verdunstet bei  $60^\circ$ . — Pseudoquadratische Würfel von 2 bis 3 mm Seitenlänge, vollkommen spaltbar nach der Basis. Außerordentlich fluoreszierend. Verliert bei  $110^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 3.70%, ber. 3.89). Sehr zerfließlich. — Gef. 61.98%  $\text{UO}_3$ , 26.70  $\text{SO}_3$ , 11.45  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 100.13 (ber. 62.34, 25.97, 11.69). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 351).

$\gamma^3$ )  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . — Durch Auflösen von  $\beta$ ) (in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , PELIGOT) in h. nicht ganz konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und langsames Verdunsten in offener Schale

bei etwa 200°. Ziemlich große, schön grüngelb fluoreszierende Kristalle, die an der Luft schnell zerfließen. SCHULTZ-SELLACK.

			PELIGOT		SCHULTZ-SELLACK
UO <sub>3</sub>	288	61.80	58.0	58.7	60.62
2SO <sub>3</sub>	160	34.34	37.3	36.9	35.09
H <sub>2</sub> O	18	3.86			
(UO <sub>2</sub> )SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	466	100.00			

D. *Uranylpyrosulfat*. (UO<sub>2</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Man mischt die Lsg. von C, d, f) in überschüssiger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit fl. SO<sub>3</sub>. Nach einiger Zeit scheidet sich diese Verb. ab. Beim Erwärmen der Mischung erscheinen sogleich Kristalle, die aber auch C, d, γ) enthalten. — Gelbe kleine Kristalle. Zieht begierig Wasser aus der Luft an. Zischt mit Wasser. SCHULTZ-SELLACK.

			SCHULTZ-SELLACK	
UO <sub>2</sub>	272	60.71	60.23	
S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	176	39.29	39.54	
(UO <sub>2</sub> )S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	448	100.00	99.77	

E. *Uranylthiosulfat*. (UO<sub>2</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Aus Uranylnitrat und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Gelb. Liefert beim Erhitzen U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. FAKTOR (*Pharm. Post* **34**, 485; *C.-B.* **1901** II, 878).

F. *Urandithionate*. a) *Uranodithionate*. α) *Basisch*. α<sup>1</sup>) *Von wechselnder Zusammensetzung*. — Durch Zusatz von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Lsg. zu UCl<sub>4</sub>-Lsg. — Die Ndd. sind keine gut charakterisierten Verbb., da ihre Zus. von der Konz. und der Temp. der Lsgg. abhängig zu sein scheint. KLÜSS (*Ann.* **246**, (1888) 191).

α<sup>2</sup>) 8UO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 21H<sub>2</sub>O. — Aus stark verd. Lsgg. — Heller als α<sup>3</sup>); nach dem Trocknen graugrünes Pulver. KLÜSS.

α<sup>3</sup>) 7UO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 8H<sub>2</sub>O. — Aus konz. Lsgg. Bei gewöhnlicher Temp. in sehr geringer Menge; gelinde Erwärmung befördert die Abscheidung. Über 50° mengt sich basisches Sulfat bei. — Grauer bis graugrüner Nd., nach dem Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grauschwarzes Pulver. Beim Erhitzen entweichen W., SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>, und UO<sub>2</sub> (oder bei Luftzutritt U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) bleibt zurück. Unl. in W., l. in erwärmter HCl. KLÜSS.

α<sup>4</sup>) 6UO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10H<sub>2</sub>O. — Wie α<sup>3</sup>) in der Wärme. — Aussehen wie α<sup>3</sup>). KLÜSS.

	α <sup>2</sup> )	KLÜSS	α <sup>3</sup> )	KLÜSS		α <sup>4</sup> )	KLÜSS
UO <sub>2</sub>	80.65	80.37	86.86	86.63	86.79	83.44	83.16
S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.34	5.51	6.57	6.63	6.29	7.36	7.36
H <sub>2</sub> O	14.01		6.57			9.20	
	100.00		100.00			100.00	

β) *Normal*. — Ist in fester Form nicht darstellbar; die grüne Lsg. von frisch gefalltem Uranhydroxyd in Dithionsäure zerfällt nach längerem Stehen in der Luftleere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Entw. von SO<sub>2</sub>. KLÜSS.

b) *Uranyldithionat*. — Ist nicht beständig; die durch Wechselwrg. entstandene gelbe Lsg. zers. sich in der Luftleere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in SO<sub>2</sub> und (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>. KLÜSS.

III. *Uran, Schwefel und Stickstoff*. A. *Ammoniumuranrot und andere Uranrote*. a) *Allgemeines*. — 1. Der aus wss. Uranylsalz-Lsgg. durch (farbloses, HERMANN) Ammoniumsulfid gefällte Nd. färbt sich unter überschüssigem Ammoniumsulfid in 12 bis 24 Stunden dunkelblutrot. PATERA (*J. prakt. Chem.* **51**, 122; *J. B.* **1850**, 313). Diese Farbenveränderung erfolgt noch schneller, wenn das Ammoniumsulfid bereits UO<sub>2</sub>S gelöst enthält. RIVOT (*Docimasia, Paris* **3**, 167). Sie wird

durch K-, Na- oder Ba-Sulfid nicht bewirkt. REMELÉ (*Pogg.* **125**, (1865) 209). Schön bei langsamem Einleiten von  $H_2S$  in wss. Suspension von Alkaliuranat wird der Nd. orangefarben. BERZELIUS. Versetzt man eine Uranyl-salz-Lsg. mit viel überschüssigem  $NH_3$  und leitet  $H_2S$  ein, so entsteht sogleich Uranrot; sättigt man umgekehrt das Uranyl-salz mit  $H_2S$  und versetzt nachher mit  $NH_3$ , so erhält man einen schmutziggelben Niederschlag. HERMANN. Wird Uranyl-nitrat mit nicht überschüssigem  $(NH_4)_2SO_3$  gefällt, in die ammoniakalisch gemachte Fl. schnell  $H_2S$  geleitet und dann allmählich noch  $NH_3$  zugefügt, so entsteht schon nach einer halben Stunde Uranrot; bei Anwendung von  $Na_2SO_3$  und NaOH dagegen weit seltener. REMELÉ. Die Ursache der B. des Uranrots ist ein Gehalt des Ammonium-sulfids an  $(NH_4)_2S_2O_3$ ; bei Abwesenheit des letzteren entsteht die schwarze Verb.  $U_7O_{20}$  [S. 1070]. ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 210). — 2. Entsteht, wenn die Fällungen von Uranyl-salzen durch Ammoniumsulfid bei Luftzutritt geschehen, das Ammoniumsulfid also Gelegenheit hat, O der Luft zu entnehmen, oder wenn man eine größere Menge  $(NH_4)_2S_2O_3$  zusetzt. — 3. Durch Fällen von Uranyl-nitrat, -acetat oder -sulfat, mit frisch vorbereitetem KSH und Kochen oder Erwärmen damit. In der Kälte verwandelt KSH das  $UO_2S$  nicht in die rote Verb.;  $NH_4SH$  und  $Ca(SH)_2$  bilden sie weder k. noch w., sondern bewirken den Zerfall des  $UO_2S$  in  $UO_2$  und S.  $Ba(SH)_2$  hingegen ruft beim Erwärmen mit Uranyl-salz einen schönen, etwas ins Violette spielenden roten Nd. hervor. ZIMMERMANN.

Der Nd. kann ohne Farbenveränderung mit h. W. gewaschen und bei  $100^\circ$  getrocknet werden. PATERA. Enthält er aber auch nur wenig [freies] Ammoniumsulfid, so wird er beim Trocknen gelblich oder grünlich. Trocken ist er dunkelrot, von muschligem Bruche und enthält dann kleine dunkelrote Kristalle, anscheinend Oktaeder und Würfeloktaeder. Das Uranrot zers. sich nicht bei  $130^\circ$  bis  $140^\circ$ , vollständig bei  $200^\circ$  bis  $250^\circ$  unter Abgabe von W., Sublimation von  $(NH_4)_2S_2O_3$  und B. von  $U_3O_8$ , das noch etwa  $1\frac{1}{2}\%$  S und  $H_2SO_4$  enthält. REMELÉ. Kochendes KOH verwandelt in ein rotes KOH-haltiges Pulver, PATERA; es verändert nicht wesentlich, außer daß es das  $NH_3$  austreibt. REMELÉ. Verd. HCl löst unter Entw. von  $H_2S$  und Abscheidung von Schwefel. PATERA. So wirken auch verd.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$ . Reicht die Säure zum Lösen nicht aus, so bleibt ein kristallinischer Rückstand mit Schwefel. Konz. HCl verhält sich wie gegen  $UO_2S$ . [S. aber weiter unten.] Ammoniumsulfid wirkt auf das getrocknete Uranrot in der Kälte nicht ein; bei gelinder Wärme löst es teilweise unter schwarzer Färbung und läßt dunkelrote Oktaeder zurück, welche sich jedoch gepulvert in Ammoniumsulfid lösen. Bei stärkerem Erhitzen mit Ammoniumsulfid entsteht  $UO_2$  und S. — Konz. Lsgg. von  $(NH_4)_2CO_3$  oder  $(NH_4)_2SO_3$  verhalten sich ähnlich.  $CS_2$  wirkt nicht ein. REMELÉ.

Das nach (2) erhaltene Prod. läßt sich anscheinend unverändert mit W. auswaschen. Beim Trocknen bei  $100^\circ$  zieht es sich bedeutend zusammen zu harten dunkeln kleinen Stücken, die zerrieben wieder ein prächtiges rotes Pulver bilden. Schließt freien S ein, der mit  $CS_2$  ausgezogen wird. Völlig amorph und homogen. Es enthält eine äußerst geringe, nur qualitativ nachweisbare Menge  $CO_2$ . — Bei etwa  $150^\circ$  im H-Strom ohne Zers. völlig wasserfrei zu erhalten. Wird bei höherer Temp. schwarzbraun unter Verlust von  $NH_3$  und  $H_2O$ , über  $200^\circ$  grünschwarz unter Verwandlung in  $U_3O_8$ . Neben Abgabe von  $NH_3$ , S und  $H_2O$  sublimiert beim Erhitzen zugleich ganz wenig  $(NH_4)_2S_2O_3$ . W. zers. das Uranrot ein wenig schon in der Kälte (Schwärzung einer Silbermünze), beim Erwärmen findet geringe lange anhaltende  $H_2S$ -Entw. statt unter (nicht vollständiger) Verwandlung in Uranylhydroxyd (Gelbfärbung). Mineralsäuren, selbst sehr verd., zers. schnell schon in der Kälte unter Entw. von  $H_2S$  und Ausscheidung von S-Flocken. Ziemlich konz. HCl [vgl. a. oben] liefert bei möglichstem Luftabschluß eine gelbe Lsg., aus der  $NH_3$  einen bräunlichen Nd., wahrscheinlich uranysulfidhaltiges Uranylhydroxyd, fällt. — Sehr verd. Essigsäure entwickelt  $H_2S$ ; zurück bleibt orangegelbes Uranylhydroxyd, das sich erst allmählich in der Säure löst. HCN wirkt fast nicht. Konz. k. Lsg. von  $(NH_4)_2CO_3$  löst allmählich, warme schneller.  $(NH_4)_2S$  verwandelt in der Wärme in  $UO_2$  und S. — Beim Erwärmen mit wss. KOH entweicht sämtliches  $NH_3$  ohne Änderung der Farbe (Filtrat ist stark gelb gefärbt, entwickelt mit Säuren  $H_2S$  und scheidet S ab). Auf gleiche Weise wirken NaOH, Barytwasser,  $Na_2CO_3$  u. a. Barytwasser erzeugt einen etwas violetten Farbenton. Phenol wirkt nicht ein. — Das nach (3) dargestellte zeigt genau dieselben Eigenschaften, nur ist es frisch gefällt leichter durch W. zersetzbar; die Zers. wird aber sofort durch Zusatz von KOH, NaOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$  oder  $NH_3$  zum W. wieder rückgängig gemacht. (Diese Zers. und Rückbildung des Uranrots läßt sich beliebig oft wiederholen.) Wird das rote Prod. mit der zur Fällung verwendeten Sulphydrat-Lsg. unter Zusatz von

etwas Alkali auf dem Wasserbad eingedampft, so wird das so erhaltene Uranrot durch W. ebensowenig wie das k. dargestellte zers.

Seinen Rkk. nach sind als wesentliche Bestandteile des Uranrots anzunehmen: U, S, eine zweite starke Base (K, Na,  $\text{NH}_4$ , Ba), O und  $\text{H}_2\text{O}$ ; zum Hauptteil besteht es aus  $\text{UO}_3$ , zum geringsten aus  $\text{UO}_2$ . — Das Uranrot enthält (bei 100° getrocknet) 71% U, 2,75 S, außerdem  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . PATERA. Es enthält, bei gelinder Sandbadwärme getrocknet, 71.1 bis 72.3% U, 10.42 O, 3 bis 4.5 S, 0.7 bis 1.9  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ . REMELÉ. — Das nach (2) dargestellte enthält, bei 100° getrocknet, nach ZIMMERMANN:

$\text{NH}_4$	4.12	3.58	
O	15.26	14.51	
U	74.31	74.37	73.86
S	4.16	3.54	3.04
$\text{H}_2\text{O}$	2.15	4.00	

b)  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{UO}_3, \text{HS}_2\text{H}, \text{NH}_3, [4\text{H}_2\text{O}^?]$  — Darst. und allgemeine Eigenschaften bei Kaliumuranrot. — Dunkler und weniger beständig als dieses. Schon beim Liegen an der Luft entweicht das lose gebundene  $\text{NH}_3$  (1 Mol.) unter Hinterlassung einer gelben Verb. — Gef. (lufttrocken) 70.51% U, 3.87 S, 5.13  $\text{NH}_3$  (ber. 70.63, 3.76, 5.00). KOHLSCHÜTTER (*Ann.* 314, 311; *C.-B.* 1901 I, 499).

B. Ammoniumuranylsulfite. a)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_3)_5$ . — b)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_3)_4$ . — c)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_3)_3$ . — Wie die K-Salze. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* 311, (1900) 1).

	a)	KOHLSCHÜTTER	b)	KOHLSCHÜTTER	c)	KOHLSCHÜTTER
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
$\text{NH}_3$	2.23	2.17	3.44	3.03	4.14	3.63
U	62.99	62.68	68.96	68.21	58.54	58.54
S	10.50	10.49	5.99	6.08	11.71	11.72

d)  $\text{NH}_4(\text{UO}_2)(\text{OH})\text{SO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Aus wss.  $(\text{UO}_2)\text{SO}_3$  [S. 1091] scheidet wss.  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  ein gelbes Pulver ab, das, neben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet, noch 1 bis 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. SCHELLER (*Ann.* 114, 240; *J. B.* 1867, 248). — Konnte so nicht erhalten werden. Beim Kochen schied sich nur  $(\text{UO}_2)\text{SO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  [S. 1091] aus. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin 1898*, 42). — Scheint sich nicht in reinem W. zu lösen. Wss.  $\text{SO}_2$  löst es leichter als das K-, schwieriger als das Na-Salz. — Gef. 4.98%  $\text{NH}_4$ , 61.41 U, 7.71 S (ber. für wasserfreies Salz 4.65, 62.02, 8.27). SCHELLER.

e)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_3)_2$ . — 1. Man fällt Uranylнитrat mit einem Überschuß von  $\text{NH}_3$ , leitet  $\text{SO}_2$  ein, bis eine dunkelgelbe klare Lsg. von schwach saurer Rk. entstanden ist, und läßt 1 Tag stehen. Leitet man  $\text{SO}_2$  länger ein, so entsteht c). — 2. Wenn man die durch überschüssige saure Bisulfite-Lsg. in Uranyl-nitrat-Lsg. entstandene Fällung mit der überstehenden Fl. erwärmt, so wird, sobald  $\text{SO}_2$  in der Hauptsache vertrieben ist, der grünliche voluminöse Nd. plötzlich kristallinisch und setzt sich als Kristallmasse zu Boden. — Gelbe u. Mk. unregelmäßige übereinander geschichtete Täfelchen mit schiefer Auslöschung von etwa 30°. Chemisches Verhalten wie beim K-Salz. KOHLSCHÜTTER.

	KOHLSCHÜTTER		
	Berechnet	Gefunden	
$\text{NH}_3$	7.27	7.76	7.54
U	51.28	51.04	50.62
S	13.68	13.85	13.93

C. Ammoniumuransulfate. a) Ammoniumuranosulfate.  $\alpha) (\text{NH}_4)_4\text{U}(\text{SO}_4)_4$ . — Kleine dunkelgrüne, kugelig vereinigte Nadeln, ll. in W. Die Lsg. trübt sich beim Erhitzen unter Absatz eines basischen Salzes; beim Kochen mit KOH entwickelt sie  $\text{NH}_3$  unter Fällung von  $\text{U}(\text{OH})_4$ . — Gef. 9.09%  $\text{NH}_3$ , 41.73  $\text{UO}_2$ , 43.15  $\text{SO}_3$  (ber. 9.77, 39.08, 45.98). Dem untersuchten Salze war etwas von b,  $\beta^2$  beigemischt. RAMMELBERG.

β)  $(\text{NH}_4)_3\text{U}(\text{SO}_4)_6, 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{U}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$  wird in konz.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelöst, wobei eine infolge Zers. etwa auftretende Trübung durch Zusatz weniger Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder beseitigt wird. Man dampft noch etwas ein. — Tiefgrüne harte schön glänzende Pyramiden. L. in W., doch findet schnell Zers. statt. — Gef. 13.65%  $\text{NH}_3$ , 23.43 U, 57.25  $\text{SO}_4$ , 5.27  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 13.41, 23.67, 56.80, 5.32). KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **34**, (1901) 3619).

b) *Ammoniumuranylsulfate*. α)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$ . — Aus β<sup>2</sup>) beim Erhitzen. MORTON u. BOLTON (*J. B.* **1873**, 159). [Original?]

β)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ . β<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Wie das K-Salz. RIMBACH (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860). — 2. Aus einer Lsg. gleicher Mol. der Einzelsalze. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 50; *C.-B.* **1905** I, 1078). — Grünliche luftbeständige stark fluoreszierende Kristalle. Die Ausbildung ist zu mangelhaft zur Messung. Gegen W. beständig. RIMBACH. D.<sup>21,5</sup> 3.0131. SCHMIDT bei CLARKE (*Am. Chem. J.* **5**, (1883) 240).

	RIMBACH			
$\text{NH}_4$	6.76	6.84	6.82	6.80
$\text{UO}_2$	50.58	49.22	49.36	50.42
$\text{SO}_4$	35.92	36.12	36.10	36.10
$\text{H}_2\text{O}$	6.74	8.35	7.25	7.20
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	100.02	100.53	99.53	100.52

Das zur letzten Analyse verwendete Salz war mehrfach umkristallisiert. RIMBACH. [Bedeutung siehe bei Ammoniumuranyl nitrat, S. 1083/84.]

β<sup>2</sup>) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man dampft die gemischten Lsgg. der einfachen Salze zum Kristallisieren ab. ARFVEDSON. Die Salze scheinen sich in mehreren Verhältnissen zu vereinigen. Gewöhnlich verworrene Kristallwarzen, seltener deutliche Kristalle. PELIGOT. Monoklin prismatisch(?). Dicktafliche Kombinationen von a{100}, n{120}, m{110}, r{101}, c{001}, ρ{10 $\bar{1}$ }. a : b : c = 1.428 : 1 : 1.226. β = 102°. (110) : (100) = \*54°25'; (120) : (100) = 70°41'. (101) : (100) = \*42°30'; (101) : (001) = \*35°30'; (10 $\bar{1}$ ) : (100) = 58°22'. H. DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 51). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 500). Scheint mit Natriummagnesiumsulfat und Natriummanganosulfat isomorph zu sein. RAMMELSBERG (*Ber.* **5**, 1005; *J. B.* **1872**, 258). — Wird beim Erhitzen zuerst wasserfrei und geht dann in  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$  über. Dieser Übergang läßt sich durch Lage und Intensitätsverhältnisse der deutlich verschiedenen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren verfolgen. MORTON u. BOLTON. — Läßt in der Glühhitze Uranouranioxyd zurück. ARFVEDSON. Zwl. in Wasser, PELIGOT; ll. in Wasser. ARFVEDSON.

	PELIGOT			
$\text{NH}_3$	34	6.34		
$\text{UO}_3$	288	53.73	53.0	54.0
$2\text{SO}_3$	160	29.85	29.4	30.2
$3\text{H}_2\text{O}$	54	10.08		
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	536	100.00		

γ)  $(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$  [?] — Eine Verb., die  $\text{K}_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht, existiert zwar, konnte aber nicht rein erhalten werden und ist wohl noch zersetzlicher als das K-Salz. RIMBACH.

D. *Hydroxylaminuranylsulfat*.  $(\text{NH}_2\text{OH})_2, \text{H}_2\text{SO}_4, 2(\text{UO}_2)\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Hydroxylaminsulfat und 2 Mol.  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ . Wegen der außerordentlichen Leichtlöslichkeit in W. gelingt die Kristallabscheidung schwer und enthält das Prod. stets Verunreinigungen, die auch durch Umkristallisieren nicht ganz entfernt werden können. Ziemlich rein, wenn durch absol. A. gefällt. — Aus W. gelbgrüne Kristallwarzen, durch Fällung mit A. kristallinisches Pulver. Außerordent-

lich l. in W., weshalb sich keine Löslichkeitsbest. machen ließ [vgl. bei  $2\text{KCl}\cdot\text{UO}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .] Aus W. unzers. umkristallisierbar, daher höchst wahrscheinlich gegen W., wenigstens bei gewöhnlicher Temp., beständig. RIMBACH; BÜRGER (*Beiträge zur Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn 1904*).

	Berechnet		RIMBACH Gefunden	
$\text{NH}_2\text{OH}$	6.67	6.26	6.23	
$\text{UO}_2$	54.90	53.01	53.98	53.93
$\text{SO}_4$	29.12	28.74		
$\text{H}_2\text{O}$	9.10	10.56	9.74	9.61

E. *Uranylamidosulfonat*. — Ll. in W. BERGLUND (*Lunds Årskr. 13; Bull. soc. chim.* [2] **29**, 426; *J. B.* **1878**, 212). [Näheres vgl. bei Amidosulfosäure, ds. Handb. I, 1, 685.]

## Uran und Selen.

I. *Uranselenide*. a)  $\text{U}_2\text{Se}_3$ . — Einmal erhalten durch Einw. eines mit sehr wenig Se beladenen H-Stromes bei  $1000^\circ$  auf  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ . — Kristallinisch. Analog dem  $\text{U}_2\text{S}_3$  von ALIBEGOFF. [S. 1087]. — Gef. 66.2% U (ber. 66.9). COLANI (*Compt. rend.* **137**, 382; *C.-B.* **1903** II, 707).

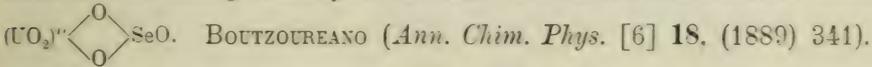
b)  $\text{USe}_2$ . — 1. Analog Darst. (3) von  $\text{US}_2$  [S. 1088] sehr gut schon bei Dunkelrotglut; am besten mit großem Überschuß an Se-Dämpfen bei nicht zu hoher Temp., bei der sich etwas  $\text{U}_2\text{Se}_3$  bilden würde. Die Se-Dämpfe müssen sofort durch einen schnellen H-Strom vertrieben werden, da sie sich sonst im Schiffchen mit dem  $\text{USe}_2$  niederschlagen. Wenn nötig Reinigung durch mäßiges Erhitzen bei Dunkelrotglut. — 2. Durch doppelte Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  mit  $\text{SnSe}$  bei Rotglut in H, wie bei  $\text{US}_2$ . — Kristallinisches Pulver ähnlich dem  $\text{US}_2$ , schwärzer. Kristalle stark lichtbrechend, abgeplattet, überaus dünn und zerbrechlich, ohne bestimmte Konturen. Oft pyrophorisch, besonders, wenn bei der Darst. kein großer Überschuß an Se verwendet wurde. In diesem Falle im Vakuumexsikkator getrocknet, entzündet es sich sofort bei Berührung mit Luft. Mit Sicherheit haltbar nur in geschlossenen Röhren. Sonstiges chemisches Verhalten wie bei  $\text{US}_2$ , aber viel empfindlicher gegen Oxydationsmittel. — Gef. 59.5% U, 39.4 Se, zusammen 98.9 (ber. 60.3, 39.6). A. COLANI (*Compt. rend.* **137**, 382; *C.-B.* **1903** II, 707; *Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

II. *Uran, Selen und Sauerstoff*. A. *Uranylselenid*.  $\text{UO}_2\text{Se}$ . — In einem gut verschlossenen Porzellantiegel wird ein Gemenge von 7 T. Se, 5 T. KCN und 1 T. durch Rösten von Uranylacetat erhaltenes Oxyd gelinde geglüht und darauf, in einem größeren, gleichfalls geschlossenen Tontiegel auf eine Schicht von ausgeglühtem Quarzsand gestellt, im Rössler-Ofen eine Stunde in lichter Rotglut erhalten. Nach dem Behandeln der erkalteten Rk.-M. mit ausgekochtem W. hinterbleibt eine schwarze kristallinische, dem  $\text{UO}_2\text{S}$  [S. 1089] äußerlich ähnliche M. Nach dem Auswaschen mit ausgekochtem W. und A. wird bei  $98^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — U. Mk. metallglänzende kurze sechsseitige Prismen, schwarz mit einem Stich ins Rote. Durch W. nach längerer Zeit, wohl durch die Einw. des in ihm gelösten O, langsam zers., wobei sich die Lsg. rot färbt. Verd. Alkalilaugen wirken nicht. Ll. in k. HCl unter Entw. von  $\text{H}_2\text{Se}$  zu Uranylchlorid. Reagiert sehr heftig mit k.  $\text{HNO}_3$ , wobei sich anfangs Se teilweise abscheidet, später sich oxydiert. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 450).

	Berechnet		MILBAUER Gefunden	
U	68.31	68.03	67.90	68.92
Se	22.56	22.54	22.50	22.80

[Die Zahlen der zweiten Analyse geben mit 9.40% O (aus der Differenz) als Summe 99.80, sodaß irgendetwas Fehler vorliegen muß.]

B. *Uranylselenite*. a) *Normal*.  $(UO_2)SeO_3$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Aus  $\beta$ ) beim Erhitzen mit W. und etwas  $SeO_2$  im verschlossenen Rohr auf 200°. — U. Mk. dicke prismatische strahlige vereinigte Kristalle, die auf das polarisierte Licht einwirken. Verliert bei 100° nichts an Gewicht; beim Glühen  $SeO_2$  unter Hinterlassung von Oxyd [wohl  $U_3O_5$ ]. Unl. in W., l. in Säuren. Konstitution:

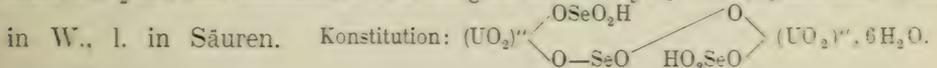


$\beta$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Man fällt Uranylacetat mit überschüssigem Natriumselenit. NILSON (*Research. on the salts of selen. acid. Upsala 1875*, 103). — 2. Aus Uranylsulfat und Natriumselenit. BOUTZOUREANO. — Zitronengelbes Pulver. Wird in der Hitze unter Verlust von  $SeO_2$  und O zu grünem  $U_3O_5$ . BERZELIUS. Amorpher schleimiger gelber Nd., der bei 100° sein Kristallwasser verliert. NILSON. Amorph, gelb. BOUTZOUREANO.

	BOUTZOUREANO			NILSON (Mittel)	
$\alpha$ ) $UO_3$	72.1	72.31 72.54	$\beta$ ) $UO_3$	288	66.21 65.13
$SeO_2$	27.9	27.53	$SeO_2$	111	25.52 24.58
			$2H_2O$	36	8.27 9.29
$UO_3, SeO_2$	100.0	99.84	$UO_3, SeO_2, 2H_2O$	435	100.00 99.00

b) *Sauer*.  $\alpha$ ) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Die Lsg. von a,  $\beta$ ) in wss.  $SeO_2$  trocknet zum durchsichtigen blaßgelben Firniß ein, der bei völligem Trocknen undurchsichtig weiß und kristallinisch wird. BERZELIUS.

$\beta$ )  $2UO_3, 3SeO_2, 7H_2O$ . — Durch Zusatz von konz.  $SeO_2$ -Lsg. zu Uranylsulfat-Lsg. und Versetzen mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. in kleinen Anteilen. — Gelber voluminöser Nd., der sich schnell in ein dichtes sehr schön kanariengelbes Pulver verwandelt. U. Mk. dicke tafelige, anscheinend rhombische Kristalle. Verliert bei 100° 10.5% an Gewicht. Gibt beim Erhitzen im Rohr erst W., dann  $SeO_2$  ab, das sublimiert. Bei Rotglut bleibt Oxyd [wohl  $U_3O_5$ ] zurück. Unl.



BOUTZOUREANO.

	BOUTZOUREANO	
$UO_3$	55.56	55.83 55.65
$SeO_2$	32.27	31.75 31.98
$H_2O$	12.16	12.41 12.01
$2UO_3, 3SeO_2, 7H_2O$	99.99	100.00 99.64

$\gamma$ )  $3UO_3, 5SeO_2, 7$  (und 9)  $H_2O$ . — Digeriert man a,  $\beta$ ) mit 25.66% bis zu 77% seines Gewichts an  $SeO_2$  und mit W. bei 60°, so verwandelt es sich, ohne sich erheblich zu lösen, in ein schön gelbes, aus mkr. Kristallen bestehendes, in W. unl. Pulver. Es enthält 7 Mol.  $H_2O$ , wenn man 51.3% oder 77%  $SeO_2$ , 9 Mol., wenn man 25.66% anwandte. Beide Salze halten bei 100° 1 Mol.  $H_2O$  zurück. Gef. 6.61 und 6.19% Verlust an  $H_2O$  bei 100° bei dem ersten, 8.83% bei dem zweiten Salz (ber. für 6 und 8 Mol. 7.02 und 9.24). NILSON.

			NILSON				NILSON
3UO <sub>3</sub>	864	55.92	55.87	3UO <sub>3</sub>	864	54.65	55.28
5SeO <sub>2</sub>	555	35.92	35.54	5SeO <sub>2</sub>	555	35.10	34.19
7H <sub>2</sub> O	126	8.16		9H <sub>2</sub> O	162	10.25	
3UO <sub>3</sub> ,5SeO <sub>2</sub> ,7H <sub>2</sub> O			100.00	3UO <sub>3</sub> ,5SeO <sub>2</sub> ,9H <sub>2</sub> O			100.00

δ) UO<sub>3</sub>,2SeO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. — 1. Konz. wss. SeO<sub>2</sub> löst in der Kälte nur wenig UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> und scheidet nach raschem Filtrieren wenig hellgelbe Kristalle ab. Besser trägt man fein gepulvertes UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> in Anteilen in sd. wss. SeO<sub>2</sub> ein, wobei heftige Umwandlung erfolgt. — 2. Man kocht wss. UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit konz. wss. SeO<sub>2</sub>. Die Verb. scheidet sich schon während des Kochens, besonders reichlich aber beim Erkalten ab. — Mkr. gut ausgebildete prismatische zitronengelbe Kristalle. Verliert beim Glühen Säure, bläht sich zur weißgelben porösen M. auf und verändert sich dann nicht weiter. Ganz unl. in W. und überschüssiger seleniger Säure. SENDTNER (*Verbb. des Urans, Dissert., Erlangen 1877, 23; Ann. 195, 325; J. B. 1879, 292*).

			nach	(1)	SENDTNER	
					(1)	(2)
UO <sub>3</sub>	288		54.54	53.76	53.15	54.74
2SeO <sub>2</sub>	222		42.04	41.51	40.82	40.76
H <sub>2</sub> O	18		3.42			
UO <sub>3</sub> ,2SeO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O			100.00			

C. *Uranselenate*. a) *Uranoselenat*. — Noch nicht rein erhalten. — U(OH)<sub>4</sub> (durch Fällung von U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> erhalten) ist unl. in verd., ll. in sehr konz. H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>. Die Lsg., die schnell rot wird und in einigen Stunden Se absetzt, wird durch A. nur teilweise gefällt, während der größte Teil in Uraniselenat übergeht. Löst man den mit A. gewaschenen und filtrierten Nd. in verd. H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> und dunstet an trockner Luft ab, so erhält man einige grüne sehr kleine Kristalle, aber inmitten von sehr viel Se-Pulver. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér. 32, (1909) 346*).

b) *Uranylselenate*. — Die von SENDTNER durch Auflösen von UO<sub>3</sub> in Selensäure-Lsg. erhaltenen Selenate sind unzweifelhaft Gemenge. S. M. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., II, 2, 401).

α) *Normal*. (UO<sub>2</sub>)SeO<sub>4</sub>,xH<sub>2</sub>O. — Entsteht als firnisartige M., wenn die gesättigte Lsg. von UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad stark eingeengt, im Exsikkator eintrocknet. — Gef. (im Mittel aus 2 Best.) 58.85% UO<sub>2</sub>, 26.8 SeO<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>:SeO<sub>4</sub>=1:1.1. SENDTNER.

β) *Sauer*. β<sup>1</sup>) 2(UO<sub>2</sub>)SeO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>,12H<sub>2</sub>O(?). — Nebenprod. bei der Darst. von β<sup>2</sup>). — Grüngelbe, schwierig trocknende und sehr leicht verwitternde Nadeln; vielleicht ein Gemenge von Uranyl- mit Uranosalz (s. Analyse). Geht anscheinend schnell in β<sup>2</sup>) über. SENDTNER.

β<sup>3</sup>) (UO<sub>2</sub>)SeO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>,18H<sub>2</sub>O. — (U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> löst sich in konz. H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> nur schwer, leicht dagegen wird UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> gelöst.) Eine Lsg. von UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> in w. verd. H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> wird auf dem Wasserbad zum Syrup eingedunstet und die stark saure Lsg. einige Tage bei 0° bis 4° sich selbst überlassen. — Hellgelbe zähe wawellitähnliche, an wärmerer Luft schnell zerfließende Massen. SENDTNER.

			SENDTNER				SENDTNER
							(Mittel)
β <sup>1</sup> )			41.99	44.2	β <sup>2</sup> )		31.29
UO <sub>2</sub>	45.6			36.19	UO <sub>2</sub>	30.73	
SeO <sub>4</sub>	36.1		35.7		SeO <sub>4</sub>	32.4	30.84
H <sub>2</sub> O	18.1				H <sub>2</sub> O	36.63	
2(UO <sub>2</sub> )SeO <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> ,12H <sub>2</sub> O			99.8		(UO <sub>2</sub> )SeO <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> ,18H <sub>2</sub> O		99.76

**III. Uran, Selen und Stickstoff.** A. *Ammoniumuranylsele nit.*  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$ . — Ammoniumuranat löst sich beim Erwärmen leicht in wss.  $\text{SeO}_2$ . Die eingeeengte Lsg. liefert neben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Kristallkruste. Dampft man zu stark ein, so ist dem Salz saures Uranylsele nit beigemischt. — Etwas dunkler gelb als das K-Salz. Mkr. durchsichtige Tafeln. Unl. in W. — Gef. 6.80%  $\text{NH}_4$ , 48.11  $\text{UO}_2$  (ber. 6.41, 48.40). SENDTNER.

B. *Ammoniumuranylsele nit.*  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie beim Kaliumsalz. — 1. Am einfachsten durch Eintragen von Ammoniumuranat in verd.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , bis keine Lsg. mehr stattfindet. — 2. Weniger rein (mit überschüssigem Ammoniumselenat) durch Zers. von Ammoniumuranylkarbonat mit  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . — 3. Ähnlich wie nach (1), nur umständlicher, durch Zusatz von Ammoniumselenat zur Lsg. von  $\text{UO}_3$  in möglichst wenig überschüssiger  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . — Gelbe kristallinische Warzen oder Krusten. Ll. in W. — Gef. (Mittel) 6.5%  $\text{NH}_4$ , 43.36  $\text{UO}_2$ , 44.85  $\text{SeO}_4$  (ber. 5.73, 43.11, 45.48). SENDTNER.

## Uran und Fluor.

**I. Uranfluoride.** A. *Allein.* a) *Uransubfluorid von unbekannter Zusammensetzung.* —  $\text{UF}_4$  entwickelt beim Erhitzen im trocknen H-Strom HFl und hinterläßt einen rötlichbraunen Rückstand, der, wiederholt gepulvert und in H erhitzt, rötlich wird. — In W. völlig unl. Wird kaum von Säuren, außer von konz.  $\text{HNO}_3$  angegriffen. C. BOLTON (*Fluorine comp. of U, Berlin 1866*, 15; *Ber. Berl. Akad. 1866*, 299; *J. B. 1866*, 209).

b) *Urandifluorid.*  $\text{UF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Bei der Elektrolyse einer wss. mit HCl angesäuerten Lsg. von Uranylchlorid zwischen Pt-Elektroden mit Diaphragma nach 5 bis 6 Stunden bei 8 Volt auf Zusatz von überschüssiger HFl. — Grüner Nd. — Gef. 72.17% U, 11.69 bzw. 11.12 Fl (ber. 72.60, 11.37). GIOLITTI u. AGAMENNONE (*Atti dei Linc. Rend. [5] 14 I*, 114, 165; *C.-B. 1905 I*, 1130).

c) *Urantetrafluorid. Uranofluorid.*  $\text{UF}_4$ . a) *Wasserfrei.* — Von HERMANN ent-  
deckt, aber für  $\text{UF}_6$  gehalten, von BOLTON erkannt. — 1. Beim Behandeln von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit HFl unter heftiger Rk. (und erheblicher Wärmeentw., BOLTON). a) scheidet sich ab, Uranylfluorid bleibt gelöst. HERMANN (*Uranverbb., Göttingen 1861*, 32; *J. B. 1861*, 260). Das so erhaltene Pulver ist wegen feiner Zerteilung auch nach langem Kochen mit der Fl. kaum filtrierbar. BOLTON. Aus der neben a) erhaltenen gelben Lsg. ist  $\beta\text{-UO}_2\text{F}_2$  [vgl. aber B.]) isolierbar. Die Angaben von DITTE [s. unter B.]), das grüne Pulver sei  $\text{UO}_2\text{F}_2$  und die Einw. finde unter H-Entw. statt, sind falsch. SMITHELLS (*J. Chem. Soc. 43*, (1883) 125). — 2. Beim Behandeln von  $\text{UO}_2$ , HERMANN, oder 3. von Uranhydroxyd, BOLTON, mit HFl. Das erste wird sehr langsam in der Kälte, leichter beim Erwärmen angegriffen, HERMANN, das letztere augenblicklich; beide Prodd. sind kaum filtrierbar. BOLTON. — 4. Man löst Ammoniumuranat oder Ammoniumuranylkarbonat in HFl und kocht die gelben Lsgg. oder die nach (1) durch Einw. von HFl auf  $\text{U}_3\text{O}_8$  erhaltenen mit  $\text{SnCl}_2$  in einer Platinschale, so lange sich a) absetzt. Versetzt man während der Reduktion mit HFl in Anteilen, so wird U willig als a) abgeschieden. Die Fl. enthält nur  $\text{SnCl}_4$ . So dargestellt, läßt es sich sehr leicht auswaschen. BOLTON. [Vgl. a. II, A.)]

Grünes amorphes Pulver, HERMANN, das sich beim Erhitzen an der Luft, ohne zu schmelzen, in  $\text{U}_3\text{O}_8$  verwandelt. Wasserfrei, aber wegen feiner Verteilung hygroskopisch. BOLTON. Nach HERMANN enthält es W., das erst über 200° entweicht. Unl. in W., kaum l. in verd. Säuren, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst beim Erhitzen unter Entw. von HFl, leicht und heftig in w. konz.  $\text{HNO}_3$ , HERMANN,

auch in der letzteren langsam. BOLTON. Beim Kochen mit NaOH scheidet es U(OH)<sub>4</sub> ab. BOLTON.

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O(?)*. — HFl scheidet aus wss. UCl<sub>4</sub> einen grünen, sehr voluminösen Nd. ab, der beim Trocknen in der Luftleere oder bei 100° sehr an Vol. verliert. — Etwas heller als α). BOLTON.

α)	Ber. von BOLTON		BOLTON		SMITHELLS	β)	Bei 100°		BOLTON	
	Bei 100°	(1) Mittel	(4) Mittel				U	240	71.86	71.8
U	240	75.95	73.6	75.95	74.03	4Fl	76	22.76		
4Fl	76	24.05	22.5	24.00	25.73	H <sub>2</sub> O	18	5.38		
UFl <sub>4</sub>	316	100.00	96.1	99.95	99.76	UFl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	334	100.00		

Das nach (1) dargestellte Salz α) war wegen Schwierigkeit des Auswaschens kaum rein. Bei β) fielen die Bestt. des H<sub>2</sub>O nicht befriedigend aus. BOLTON.

d) *Uranhexafluorid. Uranifluorid.* UFl<sub>6</sub>. — Entstehung s. unter B). — Gef. 67.72% U, 32.28 Fl (ber. 67.78, 32.22). DITTE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 115; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 338).

B. *Uranifluorid-Fluorwasserstoff.* UFl<sub>6</sub>, 2HFl. — Wird U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit überschüssiger konz. HFl behandelt, so findet in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen auf 50° unter schwacher Entw. von H Einw. statt unter B. von grünem UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [s. dieses; vgl. aber A, c, α)] und einer gelben Fl., aus der nach dem Verjagen der überschüssigen HFl die Verb. erhalten wird. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> wird zunächst zers. in UO<sub>3</sub> und UO<sub>2</sub>; UO<sub>3</sub> gibt mit überschüssiger HFl die Verb. B); UO<sub>2</sub> verbindet sich mit HFl unter Entw. von H zu UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 18HFl = 2(UFl<sub>6</sub>, 2HFl) + UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>. — Gelbe durchsichtige Kristalle. Schm. beim Erhitzen im geschlossenen Pt-Tiegel zuerst zu einer gelben Fl., darauf entstehen sehr langsam unter Entw. von HFl Spuren von weißem UOFl<sub>4</sub> [s. C.]). Bei Zutritt der Luft entsteht sehr schnell ein Gemenge von schwarzen glänzenden Kristallen von UO<sub>2</sub> und von unzers. UFl<sub>6</sub>, das sich leicht in W. löst und Kristalle gibt. Wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht verändert. — Gef. 60.98% U, 0.62 H, 38.40 Fl (ber. 60.91, 0.52, 38.57). DITTE.

## II. Uran, Fluor und Sauerstoff. A. *Uranooxyfluorid.* UOFl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. —

1. Durch Behandeln von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> — dargestellt aus Uranylacetat oder Ammoniumuranylcarbonat durch Glühen — mit überschüssiger 30% ig. HFl. Im Verlauf von etwa 2 Stunden Verwandlung in ein grünes unl. Pulver, das aus einem schweren gelbgrünen (vielleicht UFl<sub>4</sub>) und einem leichteren blaugrünen, der Verb. A), besteht. Trennung durch Dekantieren der Fl., in der A.) suspendiert ist. — 2. Eine wss. Lsg. von Uranylformiat, erhalten durch Lsg. von UO<sub>2</sub>[?] in wss. Ameisensäure, wird 2 Tage lang bis zur Grünfärbung dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und dann mit HFl behandelt. — 3. Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lsg. von UO<sub>3</sub> in überschüssiger HFl. — Blaugrünes Pulver. Bei mäßigem Glühen entsteht U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. GIOLITTI u. AGAMENNONE.

Berechnet	nach	GIOLITTI u. AGAMENNONE				
		Gefunden		(2)	(3)	
		(1)				
U	72.60	72.61	72.09	71.75	72.15	72.41
Fl	11.57	12.81	12.14	11.36	11.28	12.22

B. *Uranylfluorid.* UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. a) *Wasserfrei.* — 1. Wie unter UFl<sub>6</sub>, 2HFl angegeben. DITTE. — 2. Langsamer und schwieriger als nach (1) durch Einw. von h. konz. HFl auf UO<sub>2</sub>. DITTE. — 3. Durch sehr schnelles Erhitzen von 1 g UFl<sub>4</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel und Erkaltenlassen nach 5 Minuten. — 4. Aus der bei der Einw. von HFl auf das grüne U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [vgl. UFl<sub>4</sub>, S. 1107] entstehenden gelben Lsg. durch Abdampfen der über-

schüssigen HFl. SMITHELLS. — Sehr feines leichtes grünes Pulver. Schwer auszuwaschen, weil es die Filterporen verstopft. Schm. im geschlossenen Tiegel bei Rotglut, liefert bei Hellrotglut neben schwarzen Kristallen von  $\text{UO}_2$  ein Sublimat von  $\text{UOFl}_4$ . Bei Rotglut in H verliert es allmählich sein Fl unter Hinterlassung von krist.  $\text{UO}_2$ . Unvollständige Zers. liefert  $\text{UOFl}_4$ . Unl. in W.; swl. in HFl und anderen verd. Säuren; l. in einem Gemisch von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Königswasser. Swl. in sd. HCl; diese Lsg. gibt mit  $\text{NH}_3$  einen grünlich-braunen Nd. von Uranhydroxyd. DITTE.

$\alpha$ -Uranylfluorid. — Nach (3) weißes kristallinisches Sublimat. Geht beim Erhitzen an der Luft allmählich in das grüne  $\text{U}_3\text{O}_8$  über. Sehr hygroskopisch; sil. in W. mit gelber Farbe. Liefert mit KFl die Verb.  $3\text{KFl}, \text{UO}_2\text{Fl}_2$ . Identisch mit dem  $\text{UOFl}_4$  von DITTE, welche Formulierung falsch ist. SMITHELLS.

$\beta$ -Uranylfluorid. — Entsteht nach (4). (Konnte durch Kalzinieren von  $\text{UOFl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  nicht erhalten werden. GIOLITTI u. AGAMENNONE.) — Hellgelbe seifenartige M., nur einmal beim Verdunsten in der Luftleere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und CaO als halbkristallinische M. von dem  $\text{CdBr}_2$  ähnlichen Blättchen mit Perlmutterglanz erhalten, die getrocknet am besten auf die Formel  $\text{UO}_2\text{Fl}_2$  stimmt. Gibt beim Erhitzen  $\text{U}_3\text{O}_8$ , im geschlossenen Tiegel langsam  $\text{UO}_2$ . Sil. in W. und in A. Bildet mit einem Gemenge von normalem und saurem Kaliumfluorid dasselbe  $3\text{KFl}, \text{UO}_2\text{Fl}_2$  wie die  $\alpha$ -Modifikation. SMITHELLS.

	Ber. von DITTE	DITTE	SMITHELLS
	nach	(1) und (2)	(3) (4)
U	77.42	77.54	77.57 79.91
O	10.32	10.22	11.69 10.71
Fl	12.26	12.24	
$\text{UO}_2\text{Fl}_2$	100.00	100.00	

b) Wasserhaltig. a) Mit unbestimmter Menge  $\text{H}_2\text{O}$ . — Die gelbe Lsg. des  $\text{UO}_3$  in wss. HFl (oder die nach (1) unter I, A, c, a) erhaltene, BOLTON) läßt beim Abdampfen eine weiße, nicht kristallinische, pulverige Rinde auswittern, die nach dem Austrocknen unverändert in W. l. ist. BERZELIUS (Pogg. I. (1824) 34). L. in A.; diese Lsg. hinterläßt beim Verdunsten eine gelbe durchsichtige amorphe, sehr zerfließliche Masse. Das Salz enthält bei  $100^\circ$  noch  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen an der Luft hinterläßt es  $\text{U}_3\text{O}_8$ . BOLTON. — Die Lsg. liefert mit Metallfluoriden kristallinische Doppelsalze. BERZELIUS. Sie wird beim Erhitzen mit Sn und HCl unter Abscheidung von  $\text{UFl}_4$  reduziert. BOLTON.

$\beta$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Verdampfen der bei der Rk. zwischen  $\text{U}_3\text{O}_8$  und HFl sich gelb färbenden Lsg. — Gef. 69.78% U, 10.26 Fl (ber. 69.24, 11.03). GIOLITTI u. AGAMENNONE.

C.  $\text{UOFl}_4$  [?]. — Ist identisch mit nach (3) dargestelltem  $\alpha$ - $\text{UO}_2\text{Fl}_2$ . SMITHELLS. — Sublimiert, wenn  $\text{UO}_2\text{Fl}_2$  im geschlossenen Platintiegel auf Hellrotglut erhitzt wird. — Sehr leichte schneeige M. aus gelblichweißen durchsichtigen Nadeln. Schm. bei Rotglut und verflüchtigt sich bald darauf unter Verbreitung dicker weißer Dämpfe, die sich an den kälteren Tiegelteilen wieder verdichten. Geht beim Erhitzen an der Luft in das schwarze  $\text{UO}_2$  [wohl  $\text{U}_2\text{O}_5$ , P.] über, bei schnellem Erhitzen bisweilen unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Kristallgestalt. Sil. in W. mit gelber Farbe. — Gef. 72.24% U, 4.91 O, 22.85 Fl (ber. 72.28, 4.83, 22.89). DITTE.

**III. Uran, Fluor, Stickstoff und Sauerstoff.** A. *Ammoniumuranooxyfluorid*.  $\text{NH}_4\text{UOFl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Durch elektrolytische Reduktion in der CLASSEN'schen Schale der Lsg. von (5 bis 6 g)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2$  in überschüssiger HFl nach dem Verdünnen (auf 100 cm). — Grün. Beim schwachen Erwärmen im Pt-Tiegel Entw. von  $\text{NH}_4\text{Fl}$ -Dämpfen. GIOLITTI u. AGAMENNONE.

Berechnet	GIOLITTI u. AGAMENNONE				
	Gefunden				
$\text{NH}_4$ 5.18			4.96	4.89	5.15
$\text{NH}_4\text{Fl}$ 10.65		10.87	11.01		
U 68.83	68.96	68.26			
$\text{Fl}_3$ 16.41	16.26	16.51	16.66		
$\text{Fl}_2$ 12.24*					12.16 12.35

\*) In dem [nach dem Entweichen des  $\text{NH}_4\text{Fl}$ ] erhaltenen Rückstand von  $\text{UOFl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

B. *Ammoniumuranylfluorid*.  $(\text{NH}_4)_3(\text{UO}_2)\text{Fl}_5$ . — 1. Durch Auflösen von Ammoniumuranat in HFl und Verdunsten neben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden nur wenige deutliche Kristalle erhalten. BOLTON. — 2. Analog der K-Verb. Es wird aber schon durch eine verhältnismäßig geringe Menge von saurem  $\text{NH}_4\text{Fl}$  aus einer Lsg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  sofort das tetragonale Salz gefällt. Wahrscheinlich sind die dem triklinen und rhombischen Kaliumuranylfluorid entsprechenden  $\text{NH}_4$ -Salze nicht existenzfähig. BAKER (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 767; *Ann.* **202**, (1880) 240; *J. B.* **1879**, 184). — 3. Durch Verdunstenlassen einer Lsg. von Ammoniumdiuranat in HFl und Umkristallisieren. BÜRGER (*Beiträge zur Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn 1904*). — Tetragonal. Kristallform sehr ähnlich der des quadratischen Kaliumsalzes, sodaß höchstwahrscheinlich damit isomorph. Gewöhnlich Drillinge mit Abstumpfungen der Polecken durch c(001).  $(111):(1\bar{1}1) = 71^\circ$  bis  $72^\circ$ . [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 589).]  $D^{20}$  3.186. Doppelbrechend. BAKER. Die undeutlich kristallinische gelbliche M. hinterläßt beim Erhitzen auf dem Pt-Blech  $\text{U}_3\text{O}_8$ ; im Probierrohr gibt sie zuerst W. ab, dann sublimiert  $\text{NH}_4\text{Fl}$ , und es hinterbleibt auch hier  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Ll. in W., weniger in HFl, unl. in Alkohol. BOLTON. Gegen W. beständig. Verhalten gegen W:

$t^\circ$	In 100 g Lsg. gef.		$3\text{NH}_4\text{Fl}, \text{UO}_2\text{Fl}_2$ aus der Analyse	In der Lösung $\text{NH}_4 : \text{UO}_2$
	$\text{NH}_4$	$\text{UO}_2$		
27	1.30	6.53	10.11	3.00 : 1
81.3	a) 2.69	13.32	20.63	3.04 : 1
	b) 2.68	13.42	20.78	3.01 : 1

Dieser Befund stimmt mit den Schlüssen von MIOLATI u. ALVISI aus der Leitfähigkeits-Best. überein. BÜRGER. Differenz der mol. Leitfähigkeiten für die Verdd. 1024 und 32 l:  $\Delta = 29.1$ . Alles übrige wie beim K-Salz. MIOLATI u. ALVISI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **6**, 376; *J. B.* **1897**, 715).

	BAKER			BÜRGER	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
$\text{NH}_4$	12.86	12.75	12.56	$\text{NH}_4$ 12.84	12.75
U	57.02	{ 56.90 56.46 }	57.39	$\text{UO}_2$ 64.57	64.14
O	7.60	{ 57.18 57.24 }			
Fl	22.52		21.90		
$(\text{NH}_4)_3(\text{UO}_2)\text{Fl}_5$	100.00				

Uran und Chlor.

**I. Uranchloride.** A.  $UCl_3$ . *Urantrichlorid*. Bzw.  $U_2Cl_6$ . — 1. Man erhitzt  $UCl_4$  in einem Rohr fast bis zum Verdampfen im trocknen H-Strom, so lange sich noch HCl bildet. PELIGOT. Absolute Reinheit des H, vor allem Abwesenheit jeder Spur von O Bedingung. Dies wird erreicht, indem man den H aus reinstem Stangen-zink und ausgekochter  $H_2SO_4$  entwickelt, durch ein System von Waschflaschen mit Pyrogallol-Lsg. und  $H_2SO_4$ , durch eine glühende, mit Cu-Draht beschickte Röhre und endlich über  $P_2O_5$  leitet. LÖBEL (*Über Halogenverbh. des Urans, Dissert., Berlin 1907*); ROSENHEIM u. LÖBEL (*Z. anorg. Chem.* **57**, 234; *C.-B.* **1908 I**, 1150). — 2. Beim Glühen des  $UCl_4$  in  $NH_3$ -Gas. RAMMELBERG. Die Verb. enthält dann auch Stickstoff. UHRLAUB (*Verbh. einiger Metalle mit Stickstoff, Göttingen 1859*, 27). — 3. Durch Reduktion von Uranyl-salzen mit Zn und HCl. ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 300). Pb und HCl wirken ebenso kräftig und schnell. STOLBA (*Listy chem.* **11**, 225; *C.-B.* **1887**, 1240). — Dunkelbraune grobfaserige wenig flüchtige M. Sll. in Wasser. PELIGOT. Dunkelrote glänzende sehr hygroskopische Nadeln. ROSENHEIM u. LOEBEL. Die purpurne Lsg. verwandelt sich in einigen Augenblicken unter Entw. von H und Abscheidung eines roten Pulvers, das wohl ein Oxyd des U ist, in die grüne Lsg. des  $UCl_4$ . PELIGOT. Höchst charakteristisches Absorptionsspektrum. Außerordentlich unbeständig. ZIMMERMANN. Mit konz. HCl purpurrote Lsg., wesentlich haltbarer als die wss. L. in Eisessig mit schön roter Farbe. ROSENHEIM u. LOEBEL. [Vgl. a. unter B.) und C.) sowie unter II.]

	Berechnet von		PELIGOT		LOEBEL	ROSENHEIM u. LOEBEL
	LOEBEL	PELIGOT	PELIGOT	PELIGOT	ROSENHEIM	LOEBEL
U	69.25	69.4	68.4	69.0	69.18*	69.18
Cl	30.75	30.3	30.8	30.5	30.76	30.76
$UCl_3$	100.00	99.7	99.6	99.5	99.94	99.94

\* Im Original steht dafür [wohl durch einen Druckfehler] 70.18.

B.  $UCl_4$ . *Urantetrachlorid*. *Uranochlorid*. *Einfach-Chloruran*. — Trockner HCl wirkt nicht auf glühendes  $UO_2$ .

a) *Darst. von kristallisiertem  $UCl_4$* . — 1. U verbrennt unter lebhaftem Feuer in Cl zu  $UCl_4$ . PELIGOT. — 2. Man leitet trocknes Cl über ein inniges Gemenge von irgend einem Uranoxyd mit Kohle, das in einem schwer schmelzbaren Glasrohr zuerst gelinde, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann im rascheren Cl-Strome heftig und anhaltend erhitzt wird. Das neben  $CO_2$ , CO und Cl in roten Dämpfen sich verflüchtigende  $UCl_4$  verdichtet sich in dem Rohr nahe dem erhitzten Teil. PELIGOT. Entfernter von der Kohle setzt sich nadeliges, und noch weiter entfernt pulvriges  $UCl_3$  ab. ROSCOE. Man schm. das Rohr zwischen  $UCl_4$  und Kohle und an der anderen Seite zu. PELIGOT. Nimmt man auf 1 T.  $U_3O_8$  höchstens  $\frac{1}{4}$  T. C, so ist auch das nahe dem Gemenge abgesetzte  $UCl_4$  mit nur wenig C gemengt. Da wo das [nicht ganz luftfreie] Cl zum Gemenge tritt, bilden sich lange Nadeln von  $UO_2Cl_2$ . RAMMELBERG. Aus  $UO_3$  mit überschüssiger Tierkohle im Cl-Strome unter Anwendung derselben Apparatur wie beim  $UCl_3$  [S. 1113]. Frei von C und unverändertem  $UO_3$ . Mit einmaliger Beschickung des Schiffchens 25 g  $UCl_4$ . LOEBEL (*Über Halogenverbh. des Urans, Dissert., Berlin 1907*). — 3. Durch mehrstündiges Erhitzen von  $UO_3$  in Cl, das mit  $S_2Cl_2$ -Dämpfen gesättigt ist [Apparatur im Original]. Nach beendeter Chlorierung entfernt man die Nebenprodd. (wie  $UCl_3$ ,  $UO_2Cl_2$  und S) durch Erhitzen und gewinnt das  $UCl_4$ , das mit Sulfiden gemischt zurückbleibt, durch Sublimation. LOEBEL. Ebenso aus  $U_3O_8$ . Der abgeschiedene S kann leicht durch Erhitzen der ganzen Röhre entfernt werden. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). [Letzterer mit ge-

ringen Abweichungen in der Apparatur. Beide Autoren sind unabhängig voneinander darauf verfallen, dieses allgemein für die Darst. wasserfreier Metallchloride zuerst von MATIONGN u. BOURION (*Compt. rend.* **138**, (1904) 631; *Ann. Chim. Phys.* [8] **5**, (1905) 127) angegebene Verf. für die Darst. des  $\text{UCl}_4$  zu benutzen.] — 4. Versucht man,  $\text{UCl}_3$  durch Erhitzen des  $\text{U}_3\text{O}_8$  in einem Gemisch der Dämpfe von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und einem großen Überschuß von S darzustellen, so verläuft die Rk. um so schwieriger, je mehr S-Dämpfe vorhanden sind, und liefert schließlich der Hauptsache nach  $\text{UCl}_4$ . A. COLANI. — 5. Durch Einw. von  $\text{CCl}_4$  auf Uranoxyde nach der Methode von DEMARÇAY und von L. MEYER (*Ber.* **20**, (1887) 681). Überschreitet man Dunkelrotglut, so erhält man ein von Oxyd und (entgegen DEMARÇAY) von C freies sehr reines Prod. COLANI. Entsteht zugleich mit  $\text{UCl}_5$  bei der Einw. von  $\text{CCl}_4$ -Dämpfen auf  $\text{UO}_3$  bei  $360^\circ$ . CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989). — 6. Während die anderen Methoden  $\text{UCl}_5$  als Nebenprod. liefern, erhält man aus  $\text{UO}_2$ , allerdings sehr umständlich, ein sehr reines Präparat. COLANI. — 7. Beim Erhitzen von  $\text{UCl}_5$  in trockenem  $\text{CO}_2$  auf  $235^\circ$ . ROSCOE. [Vgl. a. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 1938; *Ann.* **216**, (1883) 8) und bei  $\text{UBr}_4$  (S. 1120)]. — 8. Durch Zusatz einer geringeren Menge A. zu einer Lsg. von Uranylhydroxyd oder  $\text{U}_3\text{O}_8$  in HCl bei Einw. des Sonnenlichtes. Fälln. mit Ae. Der bei der Fällung mitgerissene Ae. ist schwer zu entfernen. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613). Vgl. Darst. (4) unter  $\beta$ .

$\beta$ ) *Darstellung in Lösung.* — 1. Versetzt man Ammoniumuranat oder Ammoniumuranylcarbonat mit doppelt so viel konz. HCl wie zum Lösen erforderlich ist, dann mit 1 Vol. W., etwas  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und feinen Kupferdrehspänen im Überschuß, und kocht eine Viertelstunde, bis die Fl. mit W. sogleich  $\text{CuCl}$  abscheidet, so erhält man durch Verd. mit W., Erkaltenlassen, Filtrieren und Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in das Filtrat eine kupferfreie  $\text{UCl}_4$ -Lsg., die man durch lebhaftes langes Kochen von  $\text{H}_2\text{S}$  befreit. Die Lsg. wird von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  befreit durch Fälln. mit  $\text{NH}_3$  und Auflösen des abgeschiedenen  $\text{U}(\text{OH})_4$  in HCl. ARENDT u. KNOP (*C.-B.* **1857**, 164). — 2. Statt Cu verwendet man zur Reduktion neutraler Uranylsalze noch besser hydroschweflige Säure. Der weißgrüne Nd. löst sich in HCl dunkelgrün. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190). — 3. Durch Reduktion von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NaHSO}_3$  [vgl.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (S. 1093)]. ALOY u. AUBER (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883). — 4. Die zitronengelbe Lsg. von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  in Ae. trübt sich in direktem Sonnenlichte schnell und scheidet bei längerem Stehen fast sämtliches U als salbedicke schwarzgrüne Fl. ab, die sich nach dem Abgießen des Ae. in W. löst. GEHLEN (*Gehl.* **3**, (1807) 569).

$\gamma$ ) *Eigenschaften.* — Nach (1) bis (3) unter  $\alpha$ ) dunkelgrüne metallglänzende tesserale Oktaeder, PELIGOT, LOEBEL; bei schnellem Chlorstrome grünes Kristallpulver. SENDTNER. Lage und Intensität der Banden des Absorptionsspektrums: BECQUEREL (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1254). In der Glühhitze in roten Dämpfen sublimierbar. PELIGOT. DD. gef. 13.33 (ber. 13.21). ZIMMERMANN. Mol.-Gew. (nach der osmotischen Methode in sd. Wismutchlorid-Lsg.) gef. 373 (ber. 380.3) RÜGHEIMER u. GONDER (*Ann.* **364**, (1908) 45; *C.-B.* **1909** I, 509). — Wird durch K und Na (S. 1048), sowie durch Al zu U reduziert. PELIGOT (*Compt. rend.* **42**, (1856) 73). Der Dampf greift glühendes Al nicht an. HERMANN. Trockner  $\text{H}_2\text{S}$  zers. zu  $\text{US}_2$  und HCl. HERMANN. [Vgl. S. 1087.] — Läßt beim Glühen in Wasserdampf Uranouranoxyd zurück. KUNHEIM (*Einw. d. Wasserdampfs auf Chlormetalle, Göttingen* **1861**; *J. B.* **1861**, 149). Mit den Wasserstoff-Verbb. der Metalloide der

zweiten und dritten Gruppe findet leicht, besonders bei Rotglut, doppelte Umsetzung statt, unter B. von Sulfid, Selenid usw. und Entw. von HCl, ebenso mit den zweiwertigen Verbb. derselben. Mit K, Na, Mg, Al, Sn, Sb bei Rotglut B. der Metallchloride und derselben binären Verbb. des U. Reagiert auf trockenem Wege mit O-Verbb. fast immer unter B. von  $UO_2$  und eines Chlorids. Die Doppelchloride geben mit Wolframsäure  $UO_2$  und flüchtige Cl-Verbb. des W, analog mit wasserfreien Arsenaten. A. COLANI.

Verbreitet an der Luft Nebel von HCl, noch stärker, wegen der Wärmentwicklung, bei Zusatz von W. Ll. in Wasser, PELIGOT, ZIMMERMANN, unter Zischen, RAMMELSBURG, mit dunkelsmaragdgrüner Farbe. PELIGOT. Viel beständiger als  $UCl_5$ . An feuchter Luft leicht zerfließlich zu einer smaragdgrünen Fl. In diesem Zustande offenbar vollständig hydrolysiert, ersichtlich an stark saurer Rk., deshalb bisher aus wss. Lsgg. keine Doppelsalze (mit Alkalichloriden, PELIGOT). Zur Darst. von Doppelverbb. würden Lsg.-Mittel notwendig sein, die keine Hydrolyse verursachen. LOEBEL. — Die Lsgg. verlieren beim Verdunsten bis zur Trockne (Eindampfen, LOEBEL) viel HCl und hinterlassen einen amorphen, völlig in W. l. Rückstand (von Uranhydroxyd, LOEBEL), der bei weiterem Erhitzen an der Luft zu Uranouranioxyd wird. Auch beim Verdunsten in der Luftleere bleibt ein amorpher grüner harzähnlicher zerfließlicher Rückstand, nicht aber wasserfreies  $UCl_4$ . PELIGOT. Beim Kochen entwickelt die Lsg. HCl, setzt ein schwarzes, sehr zartes, durch das Filter gehendes Pulver ab, anscheinend  $UO_2$  [Hydroxyd, P.], wird braun, undurchsichtig und behält diese Farbe 24 Stunden. BERZELIUS. Tropft man die grüne Lsg. in vorher zum völligen Sieden erhitztes W., so entfärbt sie sich und scheidet sämtliches Uran als  $UO_2$  [Hydroxyd, P.] ab. ARENDT u. KNOP. In der Kälte hält sich die Lsg., wenn sie eisenfrei ist, monatelang, ohne durch die Luft oxydiert zu werden. Enthält sie Eisen [ $FeCl_2$ ], so oxydiert sich dieses und wird von  $UCl_4$  wieder reduziert, bis die Umwandlung in  $FeCl_3$  und  $UCl_5$  vollständig ist. ARENDT u. KNOP. [Das sonstige Verhalten der Lsg. s. bei den Uranosalzen (S. 1062).] — L. mit hellgrüner Farbe in A. (unter teilweiser Alkoholyse), Aceton, Essigester, Benzoësäureester. Unl. in Ae., Chloroform, Bzl. Die Alkoholyse kann wesentlich herabgesetzt werden durch Sättigung des A. mit Halogenwasserstoff. Aus solchen Lsgg. leicht organische Doppelhalogenide. [Vgl. unter U und C]. LOEBEL. — Mol-Verbb. mit organischen Substanzen wie bei  $SnCl_4$ ,  $ThCl_4$ ,  $TiCl_4$  konnten nicht erhalten werden. LOEBEL.

	Berechnet von			LOEBEL		
	LOEBEL	PELIGOT (Mittel)	ZIMMERMANN	nach (α, 2)	(α, 3)	
U	62.71	63.09	62.57	62.50	62.33	
Cl	37.29	37.86	37.30	37.07	37.12	
$UCl_4$	100.00	100.95	99.87	99.57	99.45	

	nach		A. COLANI			
	(α, 3)	(α, 3)	(α, 4)	(α, 5)	(α, 6)	
U	62.8	63.9	62.9	63.8	62.9	62.8
Cl	37.1	36.0	37.2	35.7	37.1	37.1
$UCl_4$	99.9	99.9	100.1	99.5	100.0	99.9

C.  $UCl_5$ . *Uranpentachlorid*. — 1. Bildet sich gleichzeitig mit  $UCl_4$  bei mäßigem Erhitzen eines Gemisches aus irgendeinem Oxyd oder Oxychlorid des U mit C in trockenem Cl. ROSCOE (*Ber.* 7, 1131; *J. B.* 1874, 284). Das so erhaltene Gemenge von  $UCl_4$  mit untergeordneten Mengen  $UCl_5$  wird weiter mit Chlor behandelt. Man bringt es in den einen 55 cm langen Schenkel eines knieförmig gebogenen, am Knie oben mit seitlichem

Ansatz versehenen Glasrohres, während man in dem anderen 25 cm langen Schenkel fl. Cl kondensiert, und schmilzt den Ansatz dann ab. Der letztere Schenkel wird auf 0° gehalten, der erstere im eisernen Schiefrohr langsam, schließlich mit einem Teclu-Brenner erhitzt.  $UCl_4$  geht dann vollständig in  $UCl_5$  über, das sich im oberen Teil des erhitzten Schenkels absetzt, und nach Abkühlung des fl. Cl, Öffnen des Ansatzes und Verdunsten des Cl leicht aus der Röhre herausgenommen werden kann. RUFF mit HEINZELMANN (*Ber.* **42**, 492; *C.-B.* **1909** I, 733). Man erhitzt 40 g eines innigen Gemisches von  $UO_3$  (durch Erhitzen von Uranylнитrat dargestellt) mit überschüssiger Tierkohle in einem ausgeglühten Porzellanschiffchen im Cl-Strome, derart, daß zuerst nur  $UCl_4$  entsteht. Das Cl geht zunächst durch zwei Waschflaschen, deren erste leere umgekehrt eingeschaltet ist, um ein Zurücksteigen der konz.  $H_2SO_4$  zu verhindern, die sich in der zweiten befindet, dann durch ein mit  $P_2O_5$  gefülltes U-Rohr und durch ein weites Kaliglasrohr, in dessen vordersten Teil sich das Schiffchen mit dem Rk.-Gemisch befindet. Daran schließt sich ein zweites Rohr zur Aufnahme der leicht flüchtigen Sublimations-Prod., an dieses ein  $CaCl_2$ -Turm, um Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Nach Verdrängung der Luft wird an der Stelle, wo sich das Schiffchen befindet, schwach erwärmt und nach 1 bis 2 Stunden die Temp. bis zur schwachen Rotglut gesteigert. Es entwickeln sich weiße Dämpfe von Oxychloriden, bald darauf vermischt mit rotbraunen von  $UCl_5$  unter B. schön glänzender schwarzer tesseraler Oktaeder von  $UCl_3$  im Schiffchen. Im Laufe eines Tages verwandelt sich  $UO_3$  vollkommen in Chloride. Nachdem der Apparat nachts unter Luftabschluß gestanden hat, wird wieder erwärmt, diesmal unter dem Gemenge von Uranpenta- und -oxychlorid. Bei erhöhter Temp. gehen die Dämpfe aus dem Verbrennungsrohr in das zweite Rohr, das nunmehr durch ein anderes, sorgfältig getrocknetes ersetzt wird. (Das bisherige, nicht homogene Sublimat kommt für die Analyse nicht in Betracht.) Das Verbrennungsrohr wird von neuem erwärmt, diesmal dort, wo sich das Schiffchen befindet, bis zu heller Rotglut.  $UCl_3$  sublimiert in den benachbarten Teil des Rohres. Das Schiffchen wird schnell aus dem Rohre entfernt und das  $UCl_4$  in lebhaftem Cl-Strome bei schwacher Rotglut 4 bis 6 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wird Cl durch  $CO_2$  verjagt, das verjüngte [dem  $CaCl_2$ -Turm zugewandte] Ende des Sublimierrohres luftdicht verschlossen und der Inhalt des Kalirohres durch Neigen und Klopfen in das Sammelrohr gebracht. Erst jetzt wird der  $CO_2$ -Strom unterbrochen. Präparate, die nicht sofort weiter verarbeitet werden, müssen im Rohre eingeschlossen werden. Nur so erhält man reines  $UCl_5$ . LOEBEL.  $U_3O_8$  wird im Gemisch mit  $\frac{1}{4}$  T. Linden- oder Zuckerkohle verwendet. Das Wesentliche des Verf. besteht in der intermittierenden Anwendung einer Wasserstrahlpumpe. Durch den regelmäßigen Wechsel soll durch eine Art Schlammprozess das  $UCl_4$  fortgeführt werden. [Apparatur im Original]. PIMMER (*Zur Charakterisierung des Uranpentachlorids, Dissert., Zürich 1904*). — 2. Aus  $UO_3$  durch  $CCl_4$ -Dämpfe bei 360° neben  $UCl_4$ . CAMBOULIVES.

Bei recht langsamem Cl-Strome lange dunkle Nadeln, die im auffallenden Lichte metallgrün, im durchfallenden prachtvoll rubinrot erscheinen, bei raschem Cl-Strom braunes leichtes Pulver, das bis zum entferntesten Teile des Rohrs fortgeführt wird. ROSCOE. Tief sepiabraun, kristallinisch. RUFF mit HEINZELMANN. Dissoziiert anscheinend schon bei Zimmertemp. in  $UCl_4$  und Cl, wenn auch langsam. In der Luftleere bei 7 mm Druck und 70° flüchtig. PIMMER. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder in trockenem  $CO_2$  in  $UCl_4$  und Cl; diese Dissoziation beginnt in  $CO_2$  bei 120° und ist vollständig bei 235°. Erhitzen in trockenem  $NH_3$  gibt eine schwarze stickstoffhaltige Verb. ROSCOE. Flüchtig unter 7 mm Druck bei 70°. Die Mol.-Gew.-Best. durch Best. der DD. in der Luftleere und durch Best. der Erhöhung des Sdp. liefern keine befriedigenden Ergebnisse. PIMMER. — Sehr hygroskopisch. RUFF mit HEINZELMANN. Zerfließt an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblichgrünen Fl. L. in W. unter Zischen und Entw. von HCl-Dämpfen. ROSCOE. Unter Zischen und Entw. von Cl und HCl klare Lsg. Diese trübt sich bei 45° und färbt sich beim Kochen schwarz durch B. von  $U(OH)_4$ . Nach längerem Kochen löst sich  $UCl_5$  unter Entw.

von  $\text{HCl}$  mit schwach gelber Farbe. PIMMER. L. in absol. A. mit grüner Farbe. Unl. in trockenem Ae., Bzl., Nitrobenzol, Ätylenbromid. Wl. in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  mit gelber Farbe. L. in Benzoësäureester. Bei längerem Erhitzen Braunfärbung der Lsg. und Zers. L. in Aceton und Trichloressigsäure. Ebenfalls Braunfärbung beim Erwärmen. Am besten l. in Äthylacetat und Benzonnitril. Ihr Kp. wird durch  $\text{UCl}_3$  erniedrigt statt erhöht; dies deutet auf Veränderung des  $\text{UCl}_3$ . Wird beständiger durch tagelange Einw. von fl. Cl in geschlossenen Schiefbröhren. LOEBEL. L. in A. und Ae. wie in W. Die alkoh. und äth. Lsg. läßt sich einige Zeit ohne Farbenveränderung kochen. [So a. a. O., 73.] L. in A. mit grüner Farbe, die beim Kochen gelblich wird. [So a. a. O., 78.] L. in Essigsäure (gelblich bis grünlich), in Acetessigester (die grüne Farbe der Lsg. wird beim Kochen gelb), in Benzaldehyd (die klar dunkelgelbe Lsg. ändert sich nicht), in Aceton (schön grün), in Glycerin (beim Erwärmen auf etwa  $50^\circ$  mit klar grüner Farbe), in Benzylalkohol (spurenweise mit grünlicher Farbe), in Nitrobenzol (Spuren), in Benzonnitril (leicht mit gelber Farbe), in Xylidin und p-Toluidin (beim Erwärmen). Unl. in Anilin, Bzl., Ligroin, Pyridin, Chinolin, Thioäthyläther, Thioamyläther und in  $\text{CS}_2$ , der zers. wird, wobei Geruch ähnlich dem des Schwefelchlorids auftritt. PIMMER. L. in vielen organischen O-haltigen Verbb. Wahrscheinlich sind in allen diesen Lsgg. primär Mol.-Verbb. (wie bei  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{WCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_3$ ) vorhanden, die aber, besonders bei Stoffen, die OH-Gruppen enthalten, schnell in Urano-Verbb. oder unter Entw. von  $\text{HCl}$  in Oxychloride übergehen. LOEBEL.

	Berechnet von							
	JÖRGENSEN		LOEBEL	PIMMER	ROSCOE (Mittel)	LOEBEL		
U	240	57.49	57.36	57.47	57.47	57.18	56.53	
5Cl	177.5	42.51	42.64	42.64	42.32	42.46	41.93	
$\text{UCl}_3$	417.5	100.00	100.00	100.00	99.79	99.64	98.46	
					PIMMER			
U	55.66	56.75	56.74	57.38	57.48			
Cl						41.42	42.40	42.43

D.  $\text{UCl}_3$ . *Uranhexachlorid*. — Kann aus  $\text{UCl}_3$  durch tagelange Einw. von fl. Cl in geschlossenen Schiefrohr, selbst bei Ggw. von Katalysatoren, nicht erhalten werden. LOEBEL.

II. Uran, Chlor und Wasserstoff. *Lösung von  $\text{UCl}_3$  in  $\text{HCl}$* . — Durch Elektrolyse einer etwa 15%ig. Lsg. von  $\text{UO}_3$  in  $\text{HCl}$ , D. 1.12, in einem Glasgefäß mit möglichst flachem Boden von etwa 10 cm Durchmesser und höchstens 7 cm Höhe. Als Anode dient ein Kohlenpol, der sich in einer porösen mit derselben  $\text{HCl}$  gefüllten Tonzelle befindet, die durch einen oberen Tubus von 3 cm Durchmesser in das Glasgefäß hineinragt. Es sind 3 andere, enge Tuben vorhanden. Durch den einen geht ein in Glasrohr eingeschmolzener Pt-Draht in kathodisches Hg, durch den zweiten wird  $\text{CO}_2$  eingeleitet, der dritte ist für die entweichenden Gase bestimmt. [Zeichnung im Original]. Elektrolysiert wird mit 110 Volt und anfangs 1.5 bis 2 Amp. Die gelbe Lsg. färbt sich bald grün, nach einiger Zeit schmutzig-braungrün. Jetzt wird mit Eiswasser gekühlt, da sonst an der Kathode lebhaftes Entw. von H auftritt, und nunmehr mit 0.75 bis 1 Amp. reduziert, bis auf Zusatz von  $\text{HCl}$ , D. 1.19, die purpurrote Farbe der  $\text{UCl}_3$ -Lsg. auftritt. Dauer bei frischer U-Lsg. 2 bis 3 Stunden. Hg-Ionen und metallisches Pt beeinflussen die Rk. stark negativ katalytisch. ROSENHEIM u. LOEBEL (*Z. anorg. Chem.* 57, 234; C.-B. 1908 I, 1150). — Verhältnis-mäßig beständige Lsg. Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$  und organischen Lösungsmitteln (wie Aceton, Ae., A.) Grünfärbung unter H-Entw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Oxalsäure fallen unter Entw. von H Salze von vierwertigem U,  $\text{NH}_3$  anfangs braunes Hydroxyd, wahrscheinlich  $\text{U}(\text{OH})_3$ , das sich jedoch sofort grün färbt. ROSENHEIM u. LOEBEL.

III. Uran, Chlor und Sauerstoff. A. *Uranooxychloride*. a)  $2\text{UO}_2, \text{UCl}_4, x\text{H}_2\text{O}$ .

$\alpha$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\beta$ ) durch Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Ll. in W. und A. mit grüner Farbe. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 513; *C.-B.* **1903** II, 484).

$\beta$ ) Mit 13 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einw. des Lichtes auf eine Lsg. von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  in 2 T. Ae. und 1 T. A. — Ll. in W. und A. mit grüner Farbe. ORLOFF.

b)  $4\text{UO}_2, \text{UCl}_4$ . — Aus a,  $\alpha$ ) durch Trocknen bei  $100^\circ$ . — Ll. in W. und A. mit braunschwarzer Farbe. ORLOFF.

c)  $5\text{UO}_2, \text{UCl}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Durch Erhitzen einer Lsg. von  $\text{UCl}_4$  während einiger Stunden. — 2. Man läßt in einer gut verschlossenen Flasche auf eine Lsg. von  $\text{UCl}_4$  in luftfreiem W. frisch gefälltes  $\text{U}(\text{OH})_4$  einige Tage einwirken. — Nach dem Trocknen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwarze M., mit glänzendem muscheligen Bruch. Hält sich wie  $\text{U}(\text{OH})_4$  an der Luft sehr lange, ohne gelb zu werden. — Gef. 75.1% U, 7.2 Cl, 9.4  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 74.9, 7.3, 9.3). ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613).

B. *Uranylchlorid*.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ . a) *Wasserfrei*. — 1. Trocknes Cl vereinigt sich mit  $\text{UO}_2$  bei Rotglut zu einem pomeranzengelben Dampf, der sich zu einer gelben kristallinischen, leicht schmelzbaren, aber, wie es scheint, nicht sehr verdampfbar M. verdichtet. Hält das  $\text{UO}_2$  etwas  $\text{U}_3\text{O}_8$  beigemischt, so hinterbleibt beim Auflösen der Verb. Uranioxyd. PELIGOT. — 2. Durch tropfenweisen Zusatz von  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. zu einer konz. wss. frisch bereiteten Lsg. von Uranylsulfat bis zur völligen Ausfällung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Filtrieren und vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **148**, 1769; *C.-B.* **1909** II, 503). — Gelb mit grünlichem Reflex. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1903**, 709; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 500; *C.-B.* **1903** II, 824; **1905** I, 141). Absorptionsspektrum: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961; *Am. Chem. J.* **43**, 97; *C.-B.* **1910** I, 2058). — Verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft, schließlich unter Entw. gelber Dämpfe [Cl] in  $\text{U}_3\text{O}_8$ . H reduziert schnell zu grau- bis dunkelschwarzem  $\text{UO}_2$ , das sich, entgegen dem von OECHSNER DE CONINCK u. CAMO elektrolytisch erhaltenen, nicht oxydiert.  $\text{H}_2\text{S}$  zers. in der Kälte zu  $\text{UO}_2$ , S und HCl und Uranylsulfat in der Hitze. OECHSNER DE CONINCK. Zerfällt beim Erhitzen mit K in KCl und  $\text{UO}_2$ . PELIGOT. Wird durch Mg in der Glühhitze zum Teil zu U reduziert. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, 239; *J. B.* **1892**, 507). Erhitzen mit Zinkstaub oder Eisenfeile reduziert zu  $\text{UO}_2$ , mäßiges mit Kupferfeile nicht. — Gibt beim Schmelzen mit KOH oder NaOH (durch A. gereinigt) dunkelgelborangefarbenes  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  bzw. dunkelgelbes  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , neben etwas  $\text{K}_2\text{UO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ . Beim Erhitzen mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsteht  $\text{U}_3\text{O}_8$  und etwas  $\text{CaUO}_4$ , unter Luftabschluß bei langsamem Erhitzen  $\text{UO}_2$  in der schwarzgrauen Modifikation, bei höherer Temp. dunkelrotbraunes  $\text{UO}_2$ ; mit überschüssigem CaO bei Luftzutritt gelbes  $\text{CaUO}_4$ , grünes oder gelbgrünes  $\text{CaU}_2\text{O}_7$  und sehr wenig  $\text{U}_3\text{O}_8$ ; mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  erhält man  $\text{BaUO}_4$  und sehr wenig  $\text{U}_3\text{O}_8$ , mit BaO bei lebhaftem Erhitzen hauptsächlich gelborangefarbenes  $\text{BaU}_2\text{O}_7$ , mit SrO vollkommen ähnliche Ergebnisse. OECHSNER DE CONINCK. — Setzt sich mit fl.  $\text{NH}_3$  um unter Abscheidung eines graugrünen Nd., dessen Zus. nicht analytisch festgestellt werden konnte. ROSENHEIM u. JACOBSON (*Z. anorg. Chem.* **50**, 297; *C.-B.* **1906** II, 1237). — Sehr zerfließlich. PELIGOT. Ll. in Wasser. OECHSNER DE CONINCK. [Die Eigenschaften der wss. Lsg. s. unter b,  $\beta$ )]. Allmählich l. in einem Überschuß reiner konz. HCl. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht

unter HCl-Entw.  $(\text{UO}_2)\dot{\text{S}}\text{O}_4$ .  $\text{HNO}_3$  löst kalt zu einer gelben Fl., die beim schwachen Erhitzen Cl und nitrose Dämpfe entwickelt unter schließlicher B. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ . Bei Überschuf von  $\text{HNO}_3$  B. eines sauren Salzes.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , D. 1.4, löst in der Kälte; beim Erhitzen unter Entw. von Cl zu  $(\text{UO}_2)\text{SeO}_3$ . OECHSNER DE CONINCK. Durch Einw. von trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas auf die alkoh. Lsg. entstehen keine Ammoniak-Verbb. REGELSBERGER (*Über einige ammoniakalische Verbb. des Uran. Dissert., Würzburg 1883*).

b) Wasserhaltig. α) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Lsg. von a) beim langsamen Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Kristalle. Beim Reduzieren mit H in der Hitze hinterbleibt  $\text{UO}_2$ . Beim Schmelzen mit überschüssigem KOH entsteht rotes  $\text{K}_2\text{UO}_5$ . OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend. 148, 1769; C.-B. 1909 II, 503*).

β) Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Die Lsg. der Uransäure in verd. HCl liefert beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine gelbe kristallinische M. von wenig gleichmäßigem Aussehen, beim freiwilligen Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen ebenso wenig einheitlich erscheinenden Kristallbrei. Erwärmt man hiervon eine kleine Probe mit starker HCl, so erhält man beim Verdunsten auf dem Uhrglase im Exsikkator grünliche Kriställchen, die in einer größeren Menge der konz. Lsg. zu ansehnlichen einheitlichen Kristallen anwachsen. — Gelbgrüne fluoreszierende doppelbrechende schiefwinkelige Prismen. Kann trocken ohne wesentliche Veränderung auf  $100^\circ$  erhitzt werden; bei höherer Temp. entweicht neben  $\text{H}_2\text{O}$  auch HCl, später Cl. Der braunschwarze Körper, der über  $400^\circ$  zurückbleibt, enthält jedenfalls  $\text{UO}_3$ . An der Luft zerfließlich. Äußerst ll. in W., l. in A. und Ae. 1 T. löst sich bei  $18^\circ$  in 0.134 T. W. zu einer gesättigten Lsg., welche 76.2%  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  bzw. 88.2%  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  enthält. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temp. zu. Die gesättigte Lsg. ist gelbgrün, viskos wie Öl, D. 2.740. Glasstücke schwimmen darauf. Sie reagiert sauer auf Lackmus und Kongorot. Es erfolgt Hydrolyse unter B. von HCl und  $\text{HUO}_3\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . [S. 1118.] Beim Verdunsten treten schon bei Zimmertemp. HCl-Dämpfe auf; bei  $100^\circ$  machen sie sich durch den Geruch leicht bemerkbar; eine kräftige Wrkg. der Hydrolyse wird jedoch erst durch wiederholtes Eindampfen oder durch dauernde Berührung des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf erzielt. Durch NaOH entsteht anfangs ein Nd., der sich wieder zu einer intensiv gelben Fl. löst, bis endlich eine bleibende Trübung und ein Nd. von Natriumuranat erfolgt. Die noch klare Fl. liefert beim Eindampfen Kristalle von NaCl und einen gelben Syrup, welcher zu einem Firnis eintrocknet, ohne zu kristallisieren. [Über die Wahl der Formeln vgl. Original.] MYLIUS u. DIETZ (*Ber. 34, (1901) 2774*).

		PELIGOT (Mittel).		b,β)		MYLIUS u. DIETZ	
a)				$\text{UO}_2$			
$\text{UO}_2$	272	79.3	79.63	2Cl	70.9	17.89	68.17
2Cl	71	20.7	20.33	$3\text{H}_2\text{O}$	54.0	13.62	17.63
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	343	100.0	99.96	$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	396.4	100.00	

γ) Mit unbestimmtem Wassergehalt. — 1. Durch Auflösen von β) in W. — 2. Durch Lösen von  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  in HCl. — 3. Durch Oxydation des wasserhaltigen  $\text{UCl}_4$  mit  $\text{HNO}_3$ . — Die gelbe Lsg. liefert beim Abdampfen nach KLAPROTH gelbgrüne, an der Luft verwitternde, in W., A. und Ae. ll. Tafeln; nach LECANU einige sehr zerfließliche Nadeln, welche Lackmus kaum röten; nach ARFVEDSON trocknet sie zu einem amorphen, sehr zerfließlichen Syrup ein. Die Lsg. zers. sich bei der Elektrolyse in  $\text{UO}_2$  und Cl. HITTORF.

NH<sub>3</sub> erzeugt einen Nd., der sich wieder löst, bis die Hälfte der HCl neutralisiert ist. ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **26**, 208; *J. B.* **1858**, 115). — Mit KCl und NH<sub>4</sub>Cl entstehen Doppelsalze. PELIGOT.

δ) *Wässrige Lösung von UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*. — Prozentgehalt und Dichte:

Temp. +	14.6°	16.3°	13.7°	13.1°	14.2°	15.2°	14.3°	14.5°	15°	14.8°
% UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D.	1.0056	1.0112	1.0161	1.0215	1.0260	1.0313	1.0366	1.0418	1.0469	1.0517

— Scheidet im zerstreuten Licht allmählich geringe Mengen von zeisig-gelbem UO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O aus, beim Kochen nach mehreren Stunden. Auf Zusatz von reiner konz. HCl Erwärmung, aber kein Nd., auch nicht nach mehreren Tagen. Mit KOH käsiger orangefarbiger Nd.; mit NH<sub>3</sub> hellgelber Nd., unl. im Überschuß; mit wss. NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> dunkelgelber Nd., unl. im Überschuß; mit NaHCO<sub>3</sub> Entw. von CO<sub>2</sub>, kein Nd.; mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hellgelbe gelatinöse Ndd., unl. im Überschuß; mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> gelblicher gelatinöser, im Überschuß unl. Nd.; mit (NH<sub>4</sub>)HS [nach der ersten Veröffentlichung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S] käsiger hellbrauner, nach Verlauf einiger Stunden rotbraun werdender Nd.; mit H<sub>2</sub>S sehr geringer bräunlicher Nd. Durch Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CuSO<sub>4</sub> keine Einw. selbst nach 24 Stunden. Mit KCN hellgelber gelatinöser, im Überschuß unl. Nd.; mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> und K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> käsige dunkelrotbraune Ndd., unl. im Überschuß. OECHSNER DE CONINCK (a. a. O. und *Bull. Acad. Belg.* **1909**, 836; *C.-B.* **1909** II, 1410).

C. *Verbindungen mit Chlorwasserstoff*. a) UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·HCl·2H<sub>2</sub>O. *Uranylchlorid-Chlorwasserstoff*. — Scheidet sich aus einer bei 15° gesättigten Lsg. von UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in HCl beim Abkühlen auf -10° ab. — Spiegelnde Kristalle, die sich an der Luft sehr leicht unter Abgabe von HCl verändern. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 153; *C.-B.* **1901** I, 608).

	Berechnet	ALLOY Gefunden	
U	57.7	56.1	56.5
Cl	25.6	26.5	26.0
			57.0

b) UO<sub>3</sub>·HCl·2H<sub>2</sub>O. *Bzw. Chloruransäure*. HUO<sub>3</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O. — Durch Hydrolyse von UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O [S. 1117] nach dem Eindampfen zur Syrupdicke. — Zitronengelbe sehr kleine platte Nadeln. An der Luft nicht zerfließlich. Verliert 2 Mol. H<sub>2</sub>O bei 150° ohne weitere Zers. Diese tritt erst bei wesentlich höherer Temp. ein unter Entw. von HCl und Cl. Verhält sich zu UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wie HSO<sub>3</sub>Cl zu SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ll. in W. unter geringer Hydrolyse. Schwieriger l. in A. als UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Verhält sich nicht wie eine Säure. Blaues Lackmuspapier wird kaum gerötet. Metallderivate konnten nicht erhalten werden. Eine wss. Lsg. vermag etwa  $\frac{7}{8}$  der Alkalimenge aufzunehmen, die eine einbasische Säure erfordern würde; mehr Alkali erzeugt gelbe chlorfreie Ndd. Die eingedampften gelben Lsgg. liefern meist ll. amorphe Rückstände. AgNO<sub>3</sub> fällt sofort das Cl. [Über Einw. von Ag<sub>2</sub>O vgl. „gelöste Uransäure“, S. 1072/73.] [Über die Wahl der Formeln s. Original.] MYLIUS u. DIETZ.

	MYLIUS u. DIETZ	
UO <sub>3</sub>	287.5	79.87
HCl	36.5	10.13
2H <sub>2</sub> O	36.0	10.00
UO <sub>3</sub> ·HCl·2H <sub>2</sub> O	360.0	100.00
		99.65

D. *Uranchlorat und -perchlorat* [?]. a) *Uranchlorat* [?]. — Die grüne Lsg. von U(OH)<sub>4</sub> in HClO<sub>3</sub> zers. sich, besonders schnell beim Erwärmen, unter Entw. von Cl und Gelbfärbung durch UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. RAMMELBERG.

b) *Uranperchlorat* [?]. — Die dunkelgrüne Lsg. von U(OH)<sub>4</sub> in wss. HClO<sub>4</sub> lässt sich weder neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch im Wasserbade, wo ein Teil in UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> übergeht, zur Trockne bringen. RAMMELBERG.

**IV. Uran, Chlor und Stickstoff.** A. *Uranochlorid-Ammoniak*. — 100 T.  $\text{UCl}_4$  absorbieren bei gewöhnlicher Temp. unter Wärmeentw. 5.44 T.  $\text{NH}_3$ -Gas (ber. für  $\text{UCl}_4 \cdot \text{NH}_3$  4.45; für  $3\text{UCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  5.93). RAMELSBERG.

B. *Uranylchlorid-Ammoniake*. a)  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Bzw.  $(\text{UO}_2)(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -*Uranyldiammoniumdichlorid*. — Aus der Verb. mit Ae. [s. unter U und Cl] durch wochenlanges Stehen im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis diese sich nicht mehr schwärzt, und das Prod. bei wiederholten Wägungen in längeren Zwischenräumen keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. REGELSBERGER (*Über ammoniak. Verb. des U, Dissert., Würzburg 1883, 20*).

		REGELSBERGER	
$\text{UO}_2$	72.15	71.41	72.41
Cl	18.83	18.84	18.36
$\text{NH}_3$	9.02	9.32	8.01
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	100.00		98.78

b)  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Bzw. *Uranyltetrammoniumdichlorid* [?]. — Entsteht wahrscheinlich als sehr unbeständige Verb. bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf festes  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ . REGELSBERGER. — S. a. unter III, B, a), S. 1116.

C. *Ammoniumuranylchlorid*.  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Krist. aus der Lsg. von  $\text{UO}_3$  in überschüssiger HCl bei Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , leichter aus der Lsg. von Ammoniumuranat in überschüssiger HCl nach dem Einengen zum Syrup bei längerem Stehen. PELIGOT. — 2. Fällt aus der Lsg. von 1 Mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  und 2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in starker HCl nach dem Konzentrieren bis zur Syrupdicke allmählich in guten Kristallen aus. RIMBACH (*Ber. 37, 461; C.-B. 1904 I, 860*). — Sehr gut ausgebildete Rhomboeder. Sehr zerfließlich. PELIGOT. Ungemein l. in W. Durch Rühren mit W. bei  $15^\circ$  erhält man:

Temp.	In 100 g Lsg.			Atomverhältnis	Bodenkörper:
	$\text{NH}_4$	$\text{UO}_2$	Cl	in der Lsg.	1 Mol. Doppelsalz
$15^\circ$	3.51	40.67	19.15	$\text{NH}_4 : \text{UO}_2 : \text{Cl}$	0.4 Mol. $\text{NH}_4\text{Cl}$
				1.59 : 1.00 : 3.59	

Zers. sich demnach bei  $15^\circ$  in gleicher Richtung wie die K-Verb. [vgl. diese] Die Lsg. reichert sich an  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  an, und im Bodenkörper findet sich als zweite feste Phase  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Das Umwandlungsintervall wird wohl gegen  $70^\circ$  sein Ende erreichen. RIMBACH.

		RIMBACH	
$\text{NH}_4$	7.46	7.03	7.24
$\text{UO}_2$	55.83	54.39	55.16
Cl	29.27	29.49	29.44
$\text{H}_2\text{O}$	7.44	7.87	7.82
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100.00	98.78	99.66

## Uran und Brom.

**I. Uranbromide.** A.  $\text{UBr}_3$ . *Urantribromid*. Bzw.  $\text{U}_2\text{Br}_6$ . — Durch Einw. von H in mäßigem Strom auf  $\text{UBr}_4$  bei seinem Schmp. ALIBEGOFF bei ZIMMERMANN (*Ann. 216, (1883) 5*); ALIBEGOFF (*Ann. 233, 117; J. B. 1886, 438*). — Dunkelbraune nadelförmige Kristalle. Sehr hygroskopisch. ALIBEGOFF bei ZIMMERMANN; ALIBEGOFF. Erscheinen beim Schmelzen dunkelgrünlich. Die DD. konnte wegen der hohen Verdampfungstemp. nicht bestimmt werden. ALIBEGOFF. Sll. in W. unter starker Wärmeentw. und Zischen mit purpurroter Farbe. Die Lsg. liefert das höchst charakteristische Absorptionsspektrum des  $\text{UCl}_3$  [vgl. *Ann. 213, (1882) 320* und *Tafel IV, Nr. III*]; erscheint, wenn konz., im durchfallenden Licht ganz ähnlich wie die violetten konz.  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Salz-Lsgg. gefärbt; färbt sich beim Stehen an der Luft oder beim Schütteln schmutzig braun, dann schmutzig grün, und nimmt

schließlich die den Uranosalzen eigentümliche smaragdgrüne Farbe an. ALIBEGOFF bei ZIMMERMANN; ALIBEGOFF. Gleichzeitig setzt sich etwas rotes Pulver ab. Kann nicht weiter reduziert werden. ALIBEGOFF. [Vgl. a. bei B.) und LOEBEL (*Über Halogenverb. des U, Dissert., Berlin 1907.*)]

	ZIMMERMANN			ALIBEGOFF			
U	50	50.12	50.03	50.12	50.03	49.98	50.05
Br	50	50.17	50.12	50.17	50.12	50.07	50.10
UBr <sub>3</sub>	100	100.29	100.15	100.29	100.15	100.05	100.15

B. UBr<sub>4</sub>. *Urantetrabromid. Uranobromid.* a) *Wasserfrei.* — 1. Ein geglähtes Gemenge von 1 T. krist. UO<sub>2</sub> mit 6 T. Stärke wird in trockenem Br-Dampf, der durch CO<sub>2</sub> zugeleitet wird, im Porzellanrohr gegläht, HERMANN, besser im Jenaer Rohr, das man am Schluß der Operation zuschmelzen kann. Viele Verss., die Verb. anders wie nach (1) [Genauerer im Original, vgl. übrigens UCl<sub>4</sub>] darzustellen, führten zum Resultat, daß (1) die beste Methode ist. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — 2. Aus U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nach (1). Reines U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> wird nach dem Vermischen mit Kohle in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch gelindes Erhitzen im Verbrennungsofen völlig getrocknet, nachdem vor das Gemisch Glaswolle gelegt ist. Nach Verdrängen der Luft durch CO<sub>2</sub> wird die Stelle, an der das Gemisch liegt, bis zum heftigen Glühen erhitzt, und mit Bromdämpfen beladenes, durch CaCl<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes CO<sub>2</sub> darüber geleitet. Das Br muß zuvor durch Dest. über KBr, MnO<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sorgfältig gereinigt sein. Nach kurzer Einw. des Bromdampfes setzt sich die Verb. an dem kälteren Teil der Röhre an. Der Bromdampf wird schließlich durch CO<sub>2</sub> verdrängt. Die Röhre wird wegen der großen Hygroskopizität der Verb. dicht verschlossen oder zugeschmolzen aufbewahrt. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 1934). — 3. Durch Einw. von HBr-Gas auf erhitztes UCl<sub>4</sub>. Die Rk. verläuft gut von der Schmelztemp. des UCl<sub>4</sub> an, am besten etwas unterhalb der Verdampfungs-Temp. A. COLANI. — Nach (1) im kälteren Teile des Rohrs braune M., im heißen kristallinisch, anscheinend feine Nadeln. HERMANN. Glänzende, in dünneren Schichten bräunliche, in dickeren dunkelbraune bis schwarze Blättchen, die beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre schmelzen, einen braunen Dampf bilden und sich an den kälteren Röhrenteilen wieder unverändert verdichten. DD. 19.46 (ber. 19.36). ZIMMERMANN. Stößt an der Luft Nebel aus und zerfließt äußerst schnell zu einer dunkelsmaragdgrünen Fl. L. in W. unter Zischen, HERMANN; mit grüner Farbe. Die Lsg. zeigt die Rkk. der Uranosalze [S. 1062]. ZIMMERMANN. Gibt mit NH<sub>3</sub> braunschwarzes U(OH)<sub>4</sub>. HERMANN. [Vgl. a. C.] Bildet analoge Verb. wie UCl<sub>4</sub>, wenn man den Dampf auf Alkalibromid bei Rotglut einwirken läßt. [Vgl. bei K<sub>2</sub>UBr<sub>6</sub> und Na<sub>2</sub>UBr<sub>6</sub>.] ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264).

	HERMANN		A. COLANI		ZIMMERMANN			
	nach (1)		(1)	(3)	(1)			
U	240	42.86	43.38	46.3	42.0	42.92	42.75	42.78
4Br	320	57.14	56.62	52.8	57.5	57.13	57.28	57.17
UBr <sub>4</sub>	560	100.00	100.00	99.1	99.5	100.05	100.03	99.95

Nach (1) durch UBr<sub>3</sub> verunreinigt; nach (3) mit Spuren Chlor. A. COLANI.

b) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Die dunkelgrüne Lsg. des Uranhydroxyds in wss. HBr liefert neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> undeutliche dunkelgrüne Kristalle und trocknet zu einer sehr zerfließlichen Salzmasse ein. Die wss. Lsg. entwickelt beim Erhitzen KBr und setzt ein zartes schwarzes Pulver ab, wohl UO<sub>2</sub>. — Gef. 34.43% U (ber. 34.09). RAMMELBERG.

C. UBr<sub>5</sub> *Uranpentabromid.* — UBr<sub>4</sub> wird durch Br bei langem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 230° nicht verändert. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 1936; *Ann.* **216**, (1883) 5).

**II. Uran, Brom und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. Uranyl bromid.**  $\text{UO}_2\text{Br}_2$ . *Uranoxybromid.* a) *Wasserfrei*[?]. — Gleichzeitig mit I, A.) scheint sich flüchtigeres  $\text{UO}_2\text{Br}_2$  als gelbes Sublimat zu bilden. — L. in W.; die Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$  gelb gefällt. HERMANN.

b) *Mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Man kocht  $\text{UO}_2$  mit Br und W. und dampft die farblose Fl., die dabei gelb wird, ein. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 387). — 2. Man löst  $\text{UO}_3$  in wss. HBr und dampft die farblose Fl. [vgl. (1)] ein. BERTHEMOT. Die gelbbraune Lsg. wird zur Syrupdicke eingedampft und an trockner Luft introcknen gelassen. SENDTNER (*Verbb. des U, Dissert., Erlangen* **1877**, 33; *Ann.* **195**, 325; *J. B.* **1879**, 292). — 3. Das grüne Gemisch von wss.  $\text{UCl}_4$  und  $\text{KBrO}_3$  wird schnell gelb durch B. von b) unter Freiwerden von Brom. RAMMELBERG. — Gelbe platte Nadeln. BERTHEMOT. Körnige Masse. SENDTNER. Chamoisfarben. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **135**, (1902) 900; *Bull. Acad. Belg.* **1902**, 1025; *C.-B.* **1903** I, 127, 693). Wird beim Erhitzen pomeranzengelb, entwickelt HBr, beim Glühen Br unter Zurücklassung von  $\text{UO}_3[\text{U}_3\text{O}_8]$ . BERTHEMOT. Verliert beim Erhitzen an der Luft sein Br und gibt beim Glühen schließlich rotes  $\text{UO}_2$ , das bei weiterem Glühen an der Luft beständig ist und nur beim Erhitzen in H schwarz wird. Die außerordentlich glatt verlaufende Rk. gibt ein Mittel zur Best. des Mol.-Gew. des  $\text{UO}_2$  und des At.-Gew. des Br. OECHSNER DE CONINCK. — An der Luft zerfließlich. BERTHEMOT; SENDTNER. Wird an feuchter Luft gelb unter Entw. von HBr und B. von  $\text{UO}_3, \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{UO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . OECHSNER DE CONINCK. Ll. in W. und in Alkohol. SENDTNER. Absorptionsspektrum der Lsg.: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961). Die wss. Lsg. läßt im diffusen Licht und etwas schneller noch im Sonnenlicht hellgelbe Flocken von  $\text{UO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  ausfallen. Gibt mit  $\text{NH}_3$  (einen Nd. von  $\text{UO}_3$  [Ammoniumuranat], BERTHEMOT), Methyl- und Äthylamin, KOH, NaOH,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Kalk- und Barytwasser gelbe Ndd., von denen sich die mit den Ätzalkalien im großen Überschuß des Reagens ein wenig lösen.  $\text{H}_2\text{S}$  gibt keinen Nd.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ruft braune Fällung hervor; die Fl. wird dabei rot im durchfallenden, braun (mit grüner Fluoreszenz) im auffallenden Licht. KCN gibt einen gelben,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen hellrotbraunen,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen dunkelrotbraunen Nd. Mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  rote, mit  $\text{CuSO}_4$  blaugrüne Färbung. OECHSNER DE CONINCK. — Gef. nach (2) 49.34%  $\text{UO}_3$ , 28.91 Br (ber. 48.75, 28.67). SENDTNER.

**B. Uranibromat.**  $4\text{UO}_3, 3\text{Br}_2\text{O}_5, 16\text{H}_2\text{O}$ . (?) — Fällt man die Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$  [S. 1097] durch  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  im richtigen Verhältnisse und läßt das gelbe Filtrat neben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten, so bleibt ein klarer, nicht kristallisierender Syrup zurück, der im Wasserbade viel Br entwickelt und zuletzt erstarrt. Die M. löst sich bis auf wenig braunes Pulver in W. Werden Verdunsten und Lösen noch einigemal wiederholt, bis sich der Rückstand klar löst, so erhält man durch Verdunsten der Lsg. und Trocknen des Rückstandes über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein gelbes pulvriges Salz. Dieses gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß  $\text{H}_2\text{O}$ , O, Br ab und hinterläßt einen gelben Rückstand, der „Bromuran“ [ $\text{UO}_2\text{Br}_2$ ?] enthält und beim Glühen an der Luft  $\text{U}_3\text{O}_8$  hinterläßt. RAMMELBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 77).

**C. Ammoniumuranyl bromid.**  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)\text{Br}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Die Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  in einem Überschuß von wss. HBr liefert bei geeigneter Konz. leicht gelbbraune große rhombische Tafeln. Wegen Zerfließlichkeit schwierig zu trocknen. SENDTNER.

B.	Ungefähre		RAMMEL-	C.		SENDTNER	
Gelbes Salz	Berechnung		BERG	$2\text{NH}_4$			
$4\text{UO}_3$	1152	53.34	53.57	$\text{UO}_2$	36	5.42	5.55
$3\text{Br}_2\text{O}_5$	720	33.33	32.23	4Br	272	40.97	40.03
$16\text{H}_2\text{O}$	288	13.33	14.00	$2\text{H}_2\text{O}$	320	48.69	47.82
$4\text{UO}_3, 3\text{Br}_2\text{O}_5, 16\text{H}_2\text{O}$	2160	100.00	100.00	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)\text{Br}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	664	100.00	

## Uran und Jod.

**I. Uranjodide.** A.  $UJ_3$ . *Urantrijodid*. — Durch Elektroreduktion [vgl.  $UCl_4$  (S. 1115)] nicht zu erhalten. LOEBEL.

B.  $UJ_4$ . *Urantetrajodid. Uranojodid*. — 1. Joddampf verändert ein glühendes Gemenge von  $UO_2$  und C nicht, HERMANN, SENDTNER; HJ ebensowenig. SENDTNER. — 2. Uranohydroxyd ist ll. in wss. HJ mit dunkelgrüner, RAMMELSBURG, smaragdgrüner Farbe. HERMANN. Die Lsg. läßt bei freiwilligem Verdunsten unter Entw. von J und Braunfärbung eine schwarze Kristallmasse zurück, die etwas Uranjodid [Uranyljodid?] enthält und in W. ll. mit braunroter Farbe ist. RAMMELSBURG. Uranihydroxyd ist ll. in HJ mit dunkelbrauner Farbe; beim Verdunsten scheidet sich J ab unter B. von  $UJ_4$ . Schüttelt man die Lsg. mit Ae., so wird zwar eine goldgelbe wss. Lsg. erhalten, aber auch diese zers. sich beim Einengen in demselben Sinne. SENDTNER (a. a. O., 37). — 3. Durch Einw. von HJ-Gas auf  $UCl_4$  bei irgendwelcher Temp. nicht rein erhältlich. Enthält immer große Mengen Cl. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59). — 4. In geschlossenen luftleeren Röhren, in denen bei  $180^\circ$  verdampftes J auf U bei  $500^\circ$  einwirkt, unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Jodierung des Fe [s. dort]. Das geschm., z. T. verflüchtigte  $UJ_4$  erstarrt nahe dem heißesten Teil der Röhre. GUICHARD (*Compt. rend.* 145, (1907) 921; *Bull. soc. chim.* [4] 3, (1908) 11; *C.-B.* 1908 I, 218). — Kristallinische Massen oder schwarze feine verfilzte Nadeln. D.<sup>15</sup> (bezogen auf W., bestimmt in trockenem Benzol) 5.6. Schmp. etwa  $500^\circ$ . Wenig flüchtig zwischen  $500^\circ$  und  $600^\circ$  in der Luftleere. Bedeckt sich bei gewöhnlicher Temp. in trockner Luft mit kleinen schwarzen Kristallen von J unter Absorption von O (am Manometer eine Depression von mehreren mm Hg). Daher nur schwierig umzufüllen und unverändert nur in der zur Darst. benutzten Röhre haltbar. Gibt beim Erhitzen in H allmählich J in Form von HJ ab. Cl zers. schon in der Kälte unter Wärmeentw. Bei schwachem Erhitzen sublimiert  $JCl_3$  unter Hinterlassung von geschm., wenig flüchtigem schwarzem  $UCl_4$ . Entzündet sich bei schwachem Erhitzen in trockenem O und verwandelt sich in grünes  $U_3O_8$ , ebenso in erhitzter trockener Luft. Zerfließt an feuchter Luft schnell zu einer durch freies J braun gefärbten Fl., die nach einigen Stunden mit überschüssigem W. eine gelbe Fl. liefert. Aus dieser fällt beim Erhitzen ein Nd. von grünem Uranihydroxyd. In W., bei Ausschluß oxydierender Agentien, ll. mit grüner Farbe. Die stark saure Fl. wird durch  $NH_3$  braunrot, durch  $(NH_4)_2S$  schwarzbraun, wie die anderen Salze des U, gefällt. GUICHARD.

	Berechnet		GUICHARD			
	VON GUICHARD	A. COLANI				
U	32.06	34.9	32.2	32	31.8	31.7
J	67.93	59.5	67.5		67.5	
(Cl)		4.7				
$UJ_4$	99.99	99.1				

**II. Uran, Jod und Sauerstoff, auch Stickstoff.** A. *Uranjodate und -perjodate*. a) *Uranojodat*. —  $NaJO_3$  gibt mit wss.  $UCl_4$  einen hellgrünen Nd., l. im Überschuß des  $UCl_4$ . Der Nd. verwandelt sich unter der Fl. nach einiger Zeit in weißes Uranyljodat unter Freiwerden von etwas Jod. RAMMELSBURG.

b) *Uranyljodat*.  $(UO_2)(JO_3)_2$ . —  $HJO_3$  und  $KJO_3$  geben mit  $(UO_2)(NO_3)_2$  einen weißen Nd., l. in viel Wasser. PLEISCHL.

α) *Wasserfrei*. — 1. Vermischt man die sd. wss. Lsgg. von  $(UO_2)(NO_3)_2$  und  $NaJO_3$  bei Ggw. von viel  $HNO_3$  und erhält das Gemenge bei  $60^\circ$ , so scheidet sich bei konz. Lsgg. ein Nd. ab, der bald kristallinisch wird, bei verdünnteren entstehen sehr bald Rosetten. — 2. In der Kälte liefert wss.  $(UO_2)(NO_3)_2$  mit  $HJO_3$  oder Alkalijodaten einen sehr leichten hellgelben Nd.,

der sich allmählich in Kristalle (Analyse 2) verwandelt. — Gelbe rhombische zu Rosetten vereinigte Prismen, an den Enden mit vierseitigen Pyramiden, (nach (1)); kleine Nadeln (nach (2)). Luftbeständig. Zers. sich erst über  $250^{\circ}$  unter Entw. von J und O und Hinterlassung von  $\text{UO}_3$ . Das nach (2) erhaltene löst sich leicht in  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; wird aus diesen Lsgg. bei langsamem Verdampfen in sehr kleinen Kristallen wieder abgeschieden. Das nach (1) dargestellte ist unl. in diesen Säuren.  $\text{HCl}$  zers. erst gegen  $40^{\circ}$  unter Entw. von Chlor. DITTE (*Thèse*, Nr. 322, Paris 1870, 75; *Ann. Chim. Phys.* [6] 21, 158; *J. B.* 1890, 454).

		DITTE		
		nach	(1)	(2)
$\text{UO}_3$	288	46.3	46.21	46.38
$\text{J}_2\text{O}_5$	334	53.7	53.83	53.80
$\text{UO}_3, \text{J}_2\text{O}_5$	622	100.0	100.04	100.18

β) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Nach (2) unter b, α) aus verd. Lsgg. — Weißer Nd., trocken gelbweiß. Gibt W. erst bei beginnender Zers. ab. L. in  $\text{HNO}_3$ . — Gef. 40.13%  $\text{UO}_3$  (ber. 40.45). RAMMELSBURG (*Pogg.* 59, (1843) 1).

c) *Urano- und Uranylperjodat.* —  $\text{KJO}_4$  gibt mit wss.  $\text{UCl}_4$  einen graugrünen Nd. von Uranoperjodat, der sich nach einiger Zeit in gelbweißes Uranylperjodat verwandelt und sich beim Erhitzen in der Fl. löst. RAMMELSBURG.

B. *Ammoniumuranyljodid.* — Die Darst. gelang nicht. SENDTNER.

## Uran und Phosphor.

I. **Uranphosphide.** a) UP. — S. unter II, A, b).

b)  $\text{U}_3\text{P}_4$ . — 1. Einw. von  $\text{PH}_3$  auf  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  liefert fast kein Ergebnis. — 2. Über ein Gemisch von  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  mit nach DIACON und MATIGNON [ds. Handb. II, 2, 637] dargestelltem Aluminiumphosphid (andere Metallphosphide sind ungeeignet) in geschm. Zustande wird in einer Porzellanröhre im Mermet-Ofen bei dessen höchster Temp. sorgfältigst getrockneter H geleitet. Auslaugen mit W. zur Entfernung von  $\text{NaCl}$  und überschüssigem Doppelchlorid, dann mit  $\text{HCl}$ -haltigem W., Waschen mit W., A., Ae., Trocknen im Vakuum-Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 3. Das aluminothermische Verf. lieferte schlechte Ergebnisse, da die Rk.-Wärme nicht zur Schmelzung genügt. [Im Original ist dies durch verschiedene Analysen erhärtet, die einen O-Gehalt von 3 bis 9% für die Prodd. angeben, während der P-Gehalt dem ber. gegenüber entsprechend zu gering ist.] — Nach (1) kristallinisch, zahlreiche hexagonale rektanguläre Flächen. Nach (2) schwarzes Pulver, durch etwas Al verunreinigt, mikrokristallinisch oder fast amorph. Oxydiert sich an der Luft langsam (in einigen Monaten) zu gelbem Uranylphosphat. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft; unter prächtiger Feuererscheinung, wenn man es in die Flamme eines Bunsenbrenners wirft. Wird von W., besonders lufthaltigem, langsam angegriffen. Verd.  $\text{HCl}$  reagiert nicht, konz. ein wenig besser. Sd. konz.  $\text{HNO}_3$ , Königswasser und geschm. Alkalihydroxyd zers. schnell. — Gef. 86.4% U, 14.2 P, Summe 100.6 (ber. 85.3, 14.6). A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59).

II. **Uran, Phosphor und Sauerstoff.** A. *Uranhypophosphite.* a) *Urano-hypophosphit.* — Nicht genauer untersucht. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI (*Ber.* 34, (1901) 1472).

b) *Uranylhypophosphit.*  $(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Frisch gefälltes  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  verwandelt sich in w. wss.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  in anfangs weiches, beim Erkalten hart und kristallinisch werdendes b), von dem sich der Rest beim Verdunsten abscheidet. — Sehr kleine gelbe Kristalle. Verliert bei  $100^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  3.88%

H<sub>2</sub>O (ber. für 1 Mol. 4.29%). Zers. sich bei höherer Temp. unter Freiwerden von H plötzlich mit blendender Lichtentwicklung und Explosion, wobei nur Spuren von P und PH<sub>3</sub> auftreten, und hinterläßt bis 98.2% (ber. 99) eines lockeren graugrünen Rückstandes (UP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), der ein Gemenge von 6 Mol. Uranopyrophosphat, 1 Mol. Uranometaphosphat und 2 Mol. UP ist. — Swl. in W., ll. in HCl oder HNO<sub>3</sub>. Durch Abdampfen mit HNO<sub>3</sub> und Glühen werden im Mittel 102.6% (ber. 102.97) Uranylmethaphosphat erhalten. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* 1872, 447; *J. Chem. Soc.* [2] 11, 1; *J. B.* 1872, 208).

B. *Uranophosphite*. a) *Uranophosphit*. — Nicht genauer untersucht. KOHL-SCHÜTTER u. ROSSL.

b) *Uranylphosphit*. (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O. — In der wss. Lsg. von PCl<sub>3</sub> bildet sich beim Eintragen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ein gelber Nd., der an der Luft zu harten durchscheinenden Stücken austrocknet. — Verliert neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9.03, bei 180° im ganzen 10.52, bei 240° 11.79, bei 300° 16.45% (ber. für 12 Mol. H<sub>2</sub>O 15.95) an Gewicht und wird bei letzterer Temp. grün. — Gef. 52.92% U (ber. 53.17). RAMMELSBURG (*Pogg.* 132, (1867) 500).

C. *Uranophosphate*. C<sup>1</sup>. *Uranophosphate*. a) *Von unbekannter Zusammensetzung*. — Das amorphe 3UO<sub>2</sub>.2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibt in durch CO<sub>2</sub> zugeführtem HCl-Gas bei lebhafter Rotglut teilweise schöne blaßgrüne sehr dünne chlorfreie Blättchen. (Die erhaltene Menge reichte zur quantitativen Best. nicht aus.) A. COLANI. — Uranophosphat wird erhalten durch doppelte Umsetzung [von Alkaliphosphat?] mit U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O [S. 1093] oder durch Reduktion des Uranylphosphats mit NaHSO<sub>3</sub> wie beim Sulfat. Die erste Methode ist vorzuziehen. ALOY u. AUBER (*Bull. soc. chim.* [4] 1, 570; *C.-B.* 1907 II, 883).

b) 2UO<sub>2</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. α) *Wasserfrei*. — 1. Wie d, α<sup>1</sup>) nach Darst. (2) und (3) unter Anwendung von Uranylpyrophosphat. — 2. Ebenso unter Anwendung von Uranylorthophosphat. — 3. Wie UO<sub>2</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Darst. (4) durch Erhitzen bis zum Weichwerden des Porzellans. — Dunkelgrün. Nach (1) amorph oder mikrokristallinisch je nach den Vers.-Bedingungen. [Näheres im Original.] Nach (2) nicht ganz homogen, mit etwas Doppelphosphat verunreinigt. Nach (3) kristallinisch, homogen. Wirkt auf polarisiertes Licht. Durch sd. HNO<sub>3</sub> leicht angegriffen. Alkalichloride zers. in absolut trockener Atmosphäre unter B. von UO<sub>2</sub> und Doppelphosphaten, dem Aussehen nach scheinbar K<sub>2</sub>O, UO<sub>2</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Na<sub>2</sub>O.UO<sub>2</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A. COLANI.

	A. COLANI				
	nach		(1)	(2)	(3)
UO <sub>2</sub>	79.30	79.0		78.1	77.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.69	20.9	21.1	21.4	21.5
2UO <sub>2</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.99	99.9		99.5	99.0

β) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und UCl<sub>4</sub>. — Grün. CHASTAING (*Bull. soc. chim.* [2] 34, (1880) 20).

γ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. *Bzw.* 2UO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Aus UCl<sub>4</sub> durch Natriumphosphat. — Grün. CHASTAING.

c) 3UO<sub>2</sub>.2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Bzw.* U<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. *Triuranoorthophosphat*. α) *Wasserfrei*. — Durch Fällen von UCl<sub>4</sub> mit Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Der amorphe voluminöse schwer auswaschbare Nd. verwandelt sich bei mäßiger Rotglut im CO<sub>2</sub>-Strom, der HCl-Gas mitführt, in ein mikrokristallinisches Pulver. — Dunkelgrün, mit hexagonalen Flächen. Wirkt auf polarisiertes Licht. Chemische Eigenschaften wie bei den übrigen Phosphaten dieser Reihe, aber viel leichter angreifbar durch Säuren, besonders HNO<sub>3</sub>. — Gef. 74.0% UO<sub>2</sub>, 25.3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Summe 99.3 (ber. 74.1, 25.8). — Vgl. a. ARENDT u. KNOP unter d, β).

β) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus NaPO<sub>3</sub> und UCl<sub>4</sub>, wenn letzteres im Überschuß und gelinde erwärmt ist. — Grün. CHASTAING.

d) UO<sub>2</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. α) *Uranopyrophosphat.* UP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. α<sup>1</sup>) *Wasserfrei.* — 1. Durch Glühen von β<sup>2</sup>) im CO<sub>2</sub>-Strome. — 2. Besser durch Reduktion von amorphem Uranylmetaphosphat beim Erhitzen für sich oder besser im H-Strome auf Dunkelrotglut. Durch zu lange Einw. des H geht P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Form von PH<sub>3</sub> verloren. — 3. Aus dem nach (2) erhaltenen amorphen Prod. durch Erhitzen in HCl, die durch CO<sub>2</sub> zugeführt wird; kristallinisch. — 4. Besser, aber kristallographisch noch nicht befriedigend: Durch möglichst starkes Erhitzen des amorphen Uranylmetaphosphats und dessen nachfolgende Zers. durch Erhitzen bei Ggw. von HCl-Gas. — 5. Durch Einw. eines sehr langsamen Stromes von POCl-Dämpfen, die durch CO<sub>2</sub> mitgeführt werden, bei Rotglut auf irgendein Uranoxyd. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> reagiert gut nur bei lebhafter Rotglut. Bei niederer Temp. ebenso aus Uranylpyro- oder -orthophosphat. Als Neben-Prod. bilden sich flüchtige Verb. von U, Cl und P, die nicht genauer studiert wurden. UO<sub>2</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist die an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reichste, auf diesem Wege erhaltliche Verb. — 6. Durch fünfständiges Erhitzen von UO<sub>2</sub>,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (oder anderen Uranophosphaten) bei Luftabschluß im CO<sub>2</sub>-Strom im Pt-Schiffchen in einer Porzellanröhre im Schloesing-Ofen nahe der Schmelz-Temp. des Porzellans. Ein Teil des Metaphosphats bleibt unzers. [vgl. UO<sub>2</sub>,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bei den Analysen]. — 7. Durch Erhitzen von 1 T. UO<sub>2</sub>,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit 5 T. KCl in einem großen Goldschiffchen in einer Porzellanröhre im sehr sorgfältig getrockneten CO<sub>2</sub>-Strome bei sehr schwacher Dunkelrotglut. Nach dem Erkalten Behandeln mit sd. W. zur Entfernung von NaCl und Na-Phosphat und Schütteln mit Hg zur Befreiung von Au. — Weiß. Nach (1) und (2) amorphes Pulver mit rötlichem oder braunem Anflug. Nach (3), (4), (5), (7) kristallinisch. A. COLANI. — [S. a. UCl<sub>5</sub>,PCl<sub>5</sub> (S. 1130).]

		A. COLANI					
		nach (1) u. (2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
UO <sub>2</sub>	65.7	64.6	65.6	65.3	65.1		64.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34.2	34.8	34.9	35.2	35.0	35.8	35.8
UO <sub>2</sub> ,P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.9	99.4	100.5	100.5	100.1		100.0

[Als Summe ist bei (7) im Original 99.6 angegeben.]

α<sup>2</sup>) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Der durch Fällen von UCl<sub>4</sub> mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> erhaltene Nd. ist ganz wie β<sup>1</sup>) zusammengesetzt. — Verliert beim Glühen 12.65% H<sub>2</sub>O (ber. für 3 Mol. 11.54). RAMMELBERG.

β) *Diuranoorthophosphat.* U(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,xH<sub>2</sub>O. β<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw. UO<sub>2</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,3H<sub>2</sub>O. — 1. Überschüssiges Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> fällt UCl<sub>4</sub>-Lsg. vollständig. Der Nd. löst sich fast nicht in verd., reichlicher in konz. HCl und wird aus letzterer Lsg. durch W. gefällt. Man trocknet neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. RAMMELBERG (*Pogg.* 59, 1843) 1). — 2. Versetzt man wss. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei Ggw. von HCl mit UCl<sub>4</sub>, so fällt erst beim Kochen und Verdünnen mit viel h. W. flockiges bläulichgrünes Uranophosphat nieder, jedoch von wechselnder Zus. (2 bis 3 Mol. UO<sub>2</sub> auf 2 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). ARENDT u. KNOP (*C.-B.* 1857, 180). — 3. Aus überschüssigem NaPO<sub>3</sub> und UCl<sub>4</sub>. CHASTAING. — Grün, CHASTAING, grün und gelatinös. Tritt an KOH sämtliches oder fast sämtliches P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab, an NH<sub>3</sub> nichts. — Gef. 59.62% UO<sub>2</sub>, 11.43 H<sub>2</sub>O (ber. 58.12, 11.54). RAMMELBERG.

β<sup>2</sup>) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw. UO<sub>2</sub>,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,6H<sub>2</sub>O. — Nach A. COLANI von ALOY (*Rech. sur Uranium et ses composés, Thèse, Toulouse (Paris) 1901*, 26) erhalten. [S. Nachtrag.]

e) UO<sub>2</sub>,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Bzw. U(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Uranometaphosphat.* — Von HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET zuerst dargestellt und als UO<sub>3</sub>,3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschrieben, dann von JOHNSON dargestellt und als UO<sub>3</sub>,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschrieben. Von diesen Autoren nicht analysiert. Von A. COLANI zuerst erkannt. [Vgl. a. die Anmerkungen zu den Analysen und die sehr ausführliche Diskussion der Frage im Original bei COLANI.] — Sollte ein Uranylsalz vorliegen, so wäre

die Säure  $H_2P_4O_{11}$ . JOHNSON. — 1. Durch Zusammenschmelzen von  $UO_3$  oder  $U(PO_4)_2$  (aus Uranyl-Salz und  $Na_2HPO_4$ ) mit dem vierfachen Gewicht  $HPO_3$ . HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **96**, (1883) 849) [vgl. oben]; im Rosetiegel aus Porzellan oder Gold, auch mit  $H_3PO_4$  statt mit  $HPO_3$ . COLANI. — 2. Durch Lösen von  $(UO_2)SO_4$  in geschm.  $HPO_3$ . Während des Entweichens von  $SO_3$  geht die gelbe Farbe in eine grüne über; die Verb. scheidet sich erst nach starker Sättigung der  $HPO_3$  mit  $(UO_2)SO_4$  ab. JOHNSON (*Ber.* **22**, (1889) 978). [Vgl. oben.] — Nach (1) smaragdgrüne rhombische Tafeln. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET; COLANI. Dünne Tafeln nach {001} mit den Randflächen {100} und {010}. SCHULTEN bei COLANI. Nach (2) mkr. grüne rechtwinklige Tafeln. JOHNSON. Isomorph mit den Metaphosphaten des Al, Cr, Fe, HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET; jedenfalls mit Thoriummetaphosphat, mit dem es Mischkristalle gibt. COLANI. D. 3.818, Mol.-Vol. 149. JOHNSON. D. 3.9. COLANI. Depolarisiert das polarisierte Licht kräftig. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET. Schm. nicht in der Lötrohrflamme. JOHNSON. [Über die Veränderung beim Erhitzen vgl. d,  $\alpha^1$ ], Darst. (6) und (7).] Luftbeständig. Verwandelt sich beim Erhitzen in H (einige Stunden im Mermet-Ofen) vollkommen in  $UO_2$  unter Entweichen von  $PH_3$  und P. Die Lsg. des Rückstandes in  $HNO_3$  gibt mit Ammoniummolybdat keinen Nd. mehr. (Dieselbe Eigenschaft haben alle übrigen Uranophosphate.) Geschm. Alkalihydroxyde geben infolge der Ggw. von Luft-O Alkaliphosphate und amorphe Uranate; Alkalikarbonate bei Luftabschluß (in  $CO_2$ ) bei Rotglut Alkaliphosphate und  $UO_2$ , bei Luftzutritt statt des letzteren Uranat. (Ebenso verhalten sich alle übrigen Uranophosphate.) Bei gleicher Behandlung mit Alkali- oder Erdalkalichloriden kristallisieren grüne Prodd., anstatt gelber, wie die Formel von JOHNSON erfordert. [Vgl. a. die Salze und Doppelsalze.] COLANI. Unl. in W. und Säuren, HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET; selbst in konzentrierten. JOHNSON.  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , sogar konz. und sd., greifen nicht an. Erhitzt man 24 Stunden in einer luftleeren geschlossenen Röhre mit einer 50%<sub>0</sub> ig. Lsg. von  $H_3PO_4$  auf 175° bis 200°, so entstehen eine grüne Lsg., die sämtliche Rkk. der Uranosalze gibt, und sehr feine dünne grüne Nadeln ohne bestimmte Konturen (neben etwas unverändertem Metaphosphat), die der Untersuchung große Schwierigkeiten entgegensetzen. Konz. sd. Alkalilaugen greifen oberflächlich an unter Schwarzfärbung. Es entsteht Alkaliphosphat und  $UO_2$ , das einen schützenden Überzug bildet. COLANI.

	Berechnet für		A. COLANI					
	$UO_3, 3P_2O_5$	$UO_2, 2P_2O_5$	im Goldtiegel			im Porzellan-tiegel		
$UO_3$	38.0	48.9	48.4	48.2		47.9	48.4	48.5
$P_2O_5$	59.6	51.0	51.1	51.6	51.2 <sup>1)</sup>	51.3 <sup>2)</sup>	51.0 <sup>3)</sup>	51.6 <sup>4)</sup>
		99.9	99.5	99.8		98.9	100.0	100.5

	A. COLANI					
	nach (1) im Goldtiegel <sup>1)</sup>			nach JOHNSON		
$UO_2$	48.9	47.8	48.2	48.9	53.1	47.8
$P_2O_5$	51.0	51.4	52.0	51.4	46.4	52.0
$UO_2, 2P_2O_5$	99.9	99.2	100.2	100.3	99.5	99.8

<sup>1)</sup> Mit Orthophosphorsäure dargestellt. — <sup>2)</sup> Der Vers. wurde gemacht, um dem Einwurf einer Reduktion durch Verunreinigungen des Au zu begegnen. — <sup>3)</sup> Um zu zeigen, daß das dem Ergebnis bei früheren Autoren entgegengesetzte nicht durch Anwesenheit reduzierender Substanzen in der  $HPO_3$  verursacht ist, wurde Orthophosphorsäure verwendet. — <sup>4)</sup> Es wird die Möglichkeit einer Reduktion durch Flammengase angenommen. Der Vers. wird daher im Rose-Tiegel mit einem schnellen O-Strome vorgenommen. Das anfänglich gebildete Uranylsalz muß also O verlieren, was auch noch durch Verss. wahrscheinlich gemacht wird. COLANI.

C<sup>2</sup>. *Uranylphosphate*. — Vgl. a. S. 1054 u. 1055. — a) *Verschiedenes*. — Uranylphosphat [im Original: Phosphat des Uransesquioxids unter der Annahme von U=120] gibt sehr gut krist. Verb. mit Silberphosphat und den Monoxydphosphaten. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1144). Über die Rk. zwischen Uranylphosphat und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s. GRANDEAU bei Kaliumuranat.

b) 5UO<sub>3</sub>.2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Bzw.* (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O(?). *Tridiuranylphosphat*. — Versetzt man 3 Mol. wss. (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das etwas freie HNO<sub>3</sub> enthält, mit 2 Mol. wss. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, so erhält man einen hellgelben pulverigen Nd., dem Essigsäure nur sehr wenig Natriumuranylacetat entzieht. — Wird beim Glühen schwach gelblichgrün und bleibt so beim Erkalten. Der O des UO<sub>3</sub> verhält sich zu dem des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wie 15:10, das Salz hat daher wohl obige Zus. Bei überschüssigem Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erhält man ein Na-haltiges Salz. [Vgl. bei U und Na.] WERTHER.

c) 2UO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. α) *Wasserfrei*. *Bzw.* (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Uranylpyrophosphat*. — 1. Hinterbleibt beim Glühen von Diuranylorthophosphat. KNOP u. ARENDT. Der Rückstand [von ammoniakhaltigem Uranylorthophosphat?] ist wiederholt mit HNO<sub>3</sub> zu glühen, bis er rein gelb geworden ist. KITCHIN (*Chem. N.* **27**, 199; *J. B.* **1873**, 921). — 2. Beim Eingießen von nicht überschüssigem Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in wss. (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht ein voluminöser Nd., der allmählich kristallinisch wird. Man erhitzt auf 100°. GIRARD (*Compt. rend.* **34**, 22; *J. B.* **1852**, 377). [Vgl. a. γ<sup>2</sup>]. — 3. Aus 4UO<sub>3</sub>.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 9 bis 10H<sub>2</sub>O in Berührung mit der Mutterlauge nach einiger Zeit. CHASTAING (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 20; *J. B.* **1880**, 353). — Gelber Nd. Verwittert an der Luft und wird blaßgelb. Verliert bei 100° 11% H<sub>2</sub>O (ber. für 5 Mol. 11.14%). — Unl. in W., A. und Ae., l. in HNO<sub>3</sub>; aus der Lsg. durch Alkali-hydroxyd wieder abgeschieden. L. in überschüssigem wss. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, nicht in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, sodaß ersteres von letzterem durch sehr verd. Lsg. von (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unterschieden werden kann. GIRARD.

	Bei 100°		GIRARD	KITCHIN
2UO <sub>3</sub>	576	80.22	79.9	(Mittel)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	19.78	19.0	19.90
2UO <sub>3</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	718	100.00	98.9	

β) *Mit x Mol. H<sub>2</sub>O*. — Vgl. S. 1065 u. 1075. — In w. Lsg. von Uranylacetat gibt NaPO<sub>3</sub> einen gelben Nd. CHASTAING.

γ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. γ<sup>1</sup>) 2(UO<sub>2</sub>)HPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. *Diuranylorthophosphat*. — Beim Behandeln des UO<sub>3</sub> mit verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Auswaschen geht (UO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Lsg., während γ<sup>1</sup>) zurückbleibt. — Hellgelb, amorph. Verliert [vgl. α)] bei 120° 7.03% H<sub>2</sub>O (ber. für 3 Mol. 6.84), dann bis 170° nichts mehr, beim Glühen sämtliches. Wird beim Glühen dunkelgelb, beim Erkalten wieder hell. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 322). — Gibt, wie alle Uranylorthophosphate, beim Schmelzen mit verkohltem K-Na-Tartrat, WERTHER, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und KCN, H. ROSE, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> völlig an das Alkali ab, während sämtliches U als UO<sub>2</sub> zurückbleibt. Geglüht, mit W. befeuchtet und neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, nimmt es 6.86 (ber. für 3 Mol. 7.52)% H<sub>2</sub>O auf, welche sich bei 175° austreiben lassen. WERTHER.

γ<sup>2</sup>) (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.4H<sub>2</sub>O. *Uranylpyrophosphat*. — Durch Fällung von Uranyl-salzen mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. (Dieselbe Menge P in der Form von Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fällt nur <sup>2</sup>/<sub>3</sub> soviel UO<sub>3</sub> wie in der Form von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Die Verb. ist ohne Zweifel ein Pyrophosphat.) CHASTAING.

	WERTHER		γ <sup>2</sup> )	Ber. mit dem U-Aequ. von		CHASTAING
γ <sup>1</sup> ) 2UO <sub>3</sub>	576	72.91	72.16	Wasserfrei	EBELMEN	PELIGOT
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	17.98	17.96	UO <sub>3</sub>	80.09	80.22
4H <sub>2</sub> O	72	9.11	9.66	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19.91	19.78
2UO <sub>3</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .4H <sub>2</sub> O	790	100.00	99.78	(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100.00	100.00

Die Best. des H<sub>2</sub>O bei γ<sup>2</sup>) ergibt mehr als <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Mol. CHASTAING.

δ) Mit 7 Mol.  $H_2O$ . Bzw.  $(UO_2)HPO_4 \cdot 3H_2O$ . — Erhalten beim Vers.,  $Na(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$  nach derselben Methode wie das  $NH_4$ - und K-Salz darzustellen. — Schwefelgelb, kristallinisch. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898, 25*).

LIENAU			
$UO_3$	68.63	68.69	68.80
$P_2O_5$	17.03	17.24	16.70
$H_2O$	14.34		
$2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 7H_2O$ 100.00			

ε) Mit 9 Mol.  $H_2O$ . Bzw.  $(UO_2)HPO_4 \cdot 4H_2O$ . — 5 g Monoammoniumphosphat und 18 g krist. Uranylнитрат geben in wss. Lsg. einen mikrokristallinischen Nd. Wird er nach dem Dekantieren mit 500 g W. bis zum Sieden erhitzt und durch Zusatz kleiner Mengen HCl fast vollständig wieder in Lsg. gebracht, so scheiden sich aus der h. filtrierten Fl. nach einigen Tagen Krusten dieser Verb. ab. Ggw. von Ca-Salzen beschleunigt das Auskristallisieren wesentlich, ohne jedoch die B. größerer Kristalle zu veranlassen. Nachdem eine derartige Lsg. 5 Jahre an der Luft gestanden hatte, war am Boden der tiefgelb gewordenen Fl. eine Druse entstanden, deren gelbe durchsichtige, 2 bis 3 mm lange Kristalltäfelchen obige Formel besaßen. — Gelb. Tetragonal.  $a : c = 1 : 1.7284$ . Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{229\}$ ,  $y\{1.1.30\}$ .  $(111) : (001) = 67^\circ 45'$ ;  $(229) : (001) = 28^\circ 30'$ ;  $(1.1.30) : (001) = 4^\circ 39'$ . [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* 1908, II, 849).] BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 21, 32; *C.-B.* 1898 II, 123). [Vgl. a. ζ.]

ζ) Mit 10 Mol.  $H_2O$ . Bzw.  $(UO_2)HPO_4 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ . — 1. Fügt man in Lsg. zu Uranylacetat  $H_3PO_4$ , solange noch ein Nd. entsteht, so erhält man nach dem Auswaschen ein deutlich kristallinisches Pulver. WERTHER. LAUGIER (*Ann. Chim. Phys.* 24, (1823) 239) erhielt so einen amorphen gelbweißen Nd., ll. in  $(NH_4)_2CO_3$ ; JÖRGENSEN auch ein amorphes Salz, aber aus  $(UO_2)(NO_3)_2$  und 10% ig.  $H_3PO_4$  beim Stehen ein kristallinisches, dem nach (4) dargestellten ganz ähnlich. — 2. Man zers.  $NaH_2PO_4$  mit  $(UO_2)(NO_3)_2$  oder 3. man versetzt das bei unvollständiger Fällung von  $Na_3PO_4$  mit  $(UO_2)(NO_3)_2$  gewonnene Filtrat durch einen Überschuß des letzteren Salzes. WERTHER. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 446) zers. wss. saures Calciumphosphat bei  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  mit überschüssigem  $(UO_2)(NO_3)_2$ . — 4. Die Lsg. des Uranylнитратphosphats [S. 1130] in wenig h. W. scheidet allmählich ζ) kristallinisch ab. Durch Auflösen in HCl, Verdunsten neben konz.  $H_2SO_4$ , Auflösen des zurück bleibenden Syrups in wenig w. W. und Stehenlassen der Lsg. erhält man deutlichere Kristalle. HEINTZ (*Ann.* 151, 218; *J. B.* 1869, 287). — Nach (1) etwas dunkler gelb als γ). WERTHER. Nach (3) gelbe kristallinische Krusten, etwas dunkler als Calciumuranylphosphat. DEVILLE. Nach (4) gelbe, etwas ins Grünliche spielende, mkr. rechtwinklige Täfelchen, unl. in Wasser. Die Lsg. in  $HNO_3$  setzt bei freiwilligem Verdunsten Uranylнитратphosphat ab. — Verliert bei  $110^\circ$  12.79%  $H_2O$  (ber. für 6 Mol. 12.03), erst beim Glühen sämtliches. HEINTZ. Das lufttrockne Salz gibt schon bei  $60^\circ$  2 Mol.  $H_2O$  ab, beim Glühen im ganzen 18.46%. WERTHER. Die Angaben WERTHERS über den Wasserverlust bei  $120^\circ$  sind unverständlich. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., II, 2, 392).

	Lufttrocken	WERTHER nach (1)	LAUGIER (1)	DEWEL (4)
$2UO_3$	576	64.14	61.0	63.95
$P_2O_5$	142	15.81	16.6	16.23
$6H_2O$	108	12.03	} 18.46	12.79
$4H_2O$	72	8.02		7.75
$2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 10H_2O$				
	898	100.00	99.6	100.72

DEWEL bei HEINTZ. Bei mehreren Analysen des geglühten Salzes fand WERTHER das Verhältnis zwischen dem O des  $P_2O_5$  und dem des  $UO_3$  wie 5 : 6.15. Nach DEVILLE enthält die nach (3) dargestellte Verb. 19% oder 9 Mol.  $H_2O$  im ganzen.

γ) Mit 15 Mol.  $H_2O$ . *Bzw.*  $(UO_2)HPO_4 \cdot 7H_2O$ . — Entsteht beim Vers.,  $Li(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$  wie das entsprechende K- und  $NH_4$ -Salz darzustellen. LIENAU (a. a. O., 26).

	LIENAU		
$UO_2$	59.24	59.16	59.11
$P_2O_5$	14.86	14.59	14.59
$H_2O$	26.00		
$2UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 15H_2O$	100.00		

d)  $4UO_2 \cdot 3P_2O_5$ . α) *Wasserfrei*. — Entsteht beim Vermischen gleicher Mol. von  $HPO_3$  und  $UO_3$  als gelber Nd. In Lsg. bleibt  $UO_2 \cdot 2P_2O_5$ . CHASTAING (*Bull. soc. chim.* [2] 34, (1880) 20).

β) Mit 7 Mol.  $H_2O$ . — Aus γ) bei  $110^\circ$ . CHASTAING.

γ) Mit 9 bis 10 Mol.  $H_2O$ . — Aus Uranylacetat und  $NaPO_3$ . Unmittelbar nach der B. aus der Fl. zu entfernen. — Gelber Nd. Hat nach dem Trocknen bei  $25^\circ$  bis  $30^\circ$  10 Mol.  $H_2O$ , hält bei  $100^\circ$  9 bis 10 Mol.  $H_2O$  zurück: gegen  $110^\circ$  entsteht β). Geht in Berührung mit der Mutterlauge nach und nach in  $2UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot xH_2O$  über. CHASTAING.

e)  $UO_2 \cdot P_2O_5$ . α) *Wasserfrei*. *Bzw.*  $(UO_2)(PO_3)_2$ . *Uranylmetaphosphat*. — Wird durch Erhitzen von  $(UO_2)(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (S. 1123) mit  $HNO_3$  und Glühen, oder durch Oxydation des beim Glühen jenes Salzes hinterbleibenden Rückstandes mit  $HNO_3$ , in ersterem Falle als gelbgrüne schaumige M. erhalten. Schmelzen mit  $Na_2CO_3$  bewirkt auch bei Zusatz von KCN keine völlige Trennung des  $P_2O_5$  vom Uran. FLAMMELBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1872, 447).

β) Mit 5 Mol.  $H_2O$ . *Bzw.*  $(UO_2)(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . *Monouranylorthophosphat*. — Kocht man  $UO_3$  mit wenig  $H_3PO_4$ , so hinterbleibt hellgelbes  $2(UO_2)HPO_4 \cdot 3H_2O$  (S. 1127), während die gelbe Fl. neben  $H_2SO_4$  allmählich dicht zusammen gruppierte zitronengelbe, nicht meßbare Kristalle von β) abscheidet. — Verliert bei  $100^\circ$   $7.5\%$   $H_2O$  (ber. für 2 Mol. 6.92), bei  $110^\circ$  bis  $120^\circ$  11.1, bei langem Erhitzen bis auf  $160^\circ$  im ganzen 13.3% (ber. für 4 Mol. 13.85), wobei es matt und hellgelb wird. Erst beim Glühen entweicht der Rest des  $H_2O$  unter Aufblähen. Verliert selbst bei heftigem Glühen keine Säure und schmilzt nicht. W. zers., indem sich  $P_2O_5$  mit wenig  $UO_3$  löst, und ein basisches Salz zurückbleibt. L. in  $H_3PO_4$ ; aus dieser Lsg. scheidet  $NH_3$  ein  $NH_3$ -haltiges Salz ab. WERTHER.

	Lufttrocken.	WERTHER (Mittel)	
$UO_2$	288	55.38	55.25
$P_2O_5$	142	27.31	27.10
$5H_2O$	90	17.31	17.30
$2UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$	520	100.00	99.65

f) *Übersaure Salze*. α) *Verschiedenes*. — Beim Auflösen von Diuranylorthophosphat oder von Uranylcarbonat in  $H_3PO_4$  und Abdampfen bleibt eine amorphe klebrige, an der Luft feucht werdende M. zurück. RICHTER. — Beim Erhitzen des  $UO_3$  mit syrupartiger Phosphorsäure bleibt eine gelbliche M., die in W. völlig l. ist, zurück. Die Lsg. wird durch KOH gelb, durch  $NH_3$  oder Alkalikarbonate nicht gefällt. H. ROSE (*Traité complet d'anal. chim.*, Paris 1859, I, 145).

β)  $UO_2 \cdot 2P_2O_5$ . — Aus der Mutterlauge von d, α). CHASTAING. [Vgl. a.  $UO_2 \cdot 2P_2O_5$  (S. 1125).]

γ)  $UO_2 \cdot 3P_2O_5$ . *Bzw.*  $U(PO_3)_3$ . *Uranylmetaphosphat*. — Vgl. bei  $UO_2 \cdot 2P_2O_5$  (S. 1125).

**III. Uran, Phosphor und Stickstoff.** A. *Uraninitratphosphat*.  $2\text{UO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5, 16\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer konz. Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  [S. 1128] in  $\text{HNO}_3$  scheidet sich beim Stehen in der Kälte ein kristallinischer gelber etwas ins Grünliche spielender Nd. von Aggregaten mkr. Prismen ab, deren Enden undeutlich ausgebildet sind. Löst sich bei ganz gelinder Wärme in der Mutterlauge und erscheint beim Erkalten wieder. Da W. zers., sind die Kristalle durch Pressen von der Mutterlauge zu befreien. — Schm. bei schwachem Erwärmen und gibt  $\text{H}_2\text{O}$  und reichlich  $\text{N}_2\text{O}_5$  ab; bei weiterem Erhitzen wird die M. wieder fest und läßt schließlich Uranylpyrophosphat zurück. — Warmes W. löst leicht, nach einiger Zeit scheidet sich aber kristallinisches  $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ab, von dem etwas in der frei werdenden  $\text{HNO}_3$  gelöst bleibt. — L. in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Essigsäure löst in der Kälte nicht klar und scheidet beim Erwärmen Uranylphosphat ab. Dieses krist. auch aus der Lsg. in k. etwas verd. Essigsäure nach längerem Stehen. HEINTZ (*Ann.* 151, 216; *J. B.* 1869, 287).

	DEWEL (Mittel)		
$2\text{UO}_3$	576	51.70	50.99
$\text{N}_2\text{O}_5$	108	9.70	10.31
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	12.75	12.52
$16\text{H}_2\text{O}$	288	25.85	26.29
$2\text{UO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5, 16\text{H}_2\text{O}$	1114	100.00	100.11

DEWEL bei HEINTZ.

B. *Ammoniumuranylphosphate*. a) *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung*. — Aus durch Essigsäure angesäuerten h. Lsgg. von Phosphaten, die reichlich  $\text{NH}_4$ -Salze enthalten, scheidet Uranylacetat sofort sämtliches  $\text{P}_2\text{O}_5$  als ammoniumhaltiges Uranylphosphat aus. Bei Zusatz von wenigen Tropfen Chloroform und kurzem Kochen wird der Nd. leicht filtrierbar. Beim Glühen läßt er Uranylpyrophosphat zurück, das sehr nahe an 20% (ber. 19.78)  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält. [Vgl. a. Uranylsalze (S. 1075).] Der bei 100° getrocknete Nd. enthielt in einem Versuche 4%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  und ergab beim Glühen in einer Reihe von Vers. 6%, in 2 Vers. 9.7% Gewichtsverlust. ARENDT u. KNOP (*C.-B.* 1856, 769, 803).

b)  $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zu 2 Mol. (5.75 g)  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , die in k. W. gelöst sind, werden 2 Mol. (3.15 g)  $\text{HNO}_3$  und in dünnem Strahl aus einer Bürette unter starkem Umrühren so viel einer Uranylнитrat-Lsg. gegeben, daß 2 Mol.  $\text{UO}_3$  (41 ccm einer Lsg. mit 0.351 g in 1 ccm) zur Anwendung kommen. Man saugt ab, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Kristallinisch. Unl. in W. und Essigsäure. L. in allen Mineralsäuren, in Oxalsäure und Alkalikarbonat-Lsgg. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898, 23*).

	LIENAU		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5.95	5.69	5.79
$\text{UO}_3$	65.56	65.50	65.88
$\text{P}_2\text{O}_5$	16.19	16.20	16.19
$\text{H}_2\text{O}$	12.30		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{UO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00		

**IV. Uran, Phosphor und Chlor.** A. *Uranpentaphosphorpentachlorid*.  $\text{UCl}_5, \text{PCl}_5$ . — Man erhitzt wasserfreies  $\text{UO}_3$  mit viel überschüssigem  $\text{PCl}_5$  im zugeschm. Rohr bis zum Schmelzen des  $\text{PCl}_5$  und dann weiter 3 bis 4 Tage. Diese Verb. wird durch Erhitzen auf 180° bis 190° in trockenem  $\text{CO}_2$  von  $\text{POCl}_3$  und wenig Cl befreit. — Gelbrote, in der Hitze ziegelrote, amorphe M., die zur dunklen Fl. schmelzbar ist. Dabei entweicht kein  $\text{PCl}_5$ . Nahe der Glühhitze sublimieren eine weißgelbe poröse M. und in der Nähe der erhitzten Stelle hellgelbe Kristalle. Es bleibt ein grünlicher, in W. mit grüner Farbe l. Rückstand. Beim Erhitzen in H tritt erst bei 200° bis 300° Zers. ein; bei stärkerer Hitze schm. die Verb. und liefert  $\text{HCl}$ ,  $\text{PH}_3$  und etwas roten P.

Der Rückstand ist grünlichbraun und löst sich fast völlig in W. mit grüner Farbe. Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit trockenem KCl auf etwa 300° im verschlossenen Rohr PCl<sub>5</sub>, Cl und durch UCl<sub>4</sub> grün gefärbtes KCl. Zers. sich mit W. (nach 2(UCl<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub>) + 9H<sub>2</sub>O = UP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 18HCl) und zerfließt damit allmählich zur grünen Fl. Mit mehr W. erstarrt alles zur grünen Gallerte, welche sich in verd. HCl nicht, in verd. HNO<sub>3</sub> erst allmählich unter gelber Färbung löst. CRONANDER (*Upsala Årsskr.* 1873; *J. B.* 1873, 222).

CRONANDER.				
U	240	38.34	37.16	
P	31	4.95	4.78	
10Cl	355	56.71	56.37	56.55
UPCl <sub>10</sub>	626	100.00	98.31	

**B. Uranochloridphosphat.** UCl<sub>4</sub>U<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. — 1. Durch Einw. von UCl<sub>4</sub> bei Dunkelrotglut auf Metaphosphorsäure. [Apparatur im Original.] — 2. Besser unter Anwendung eines beliebigen Uranophosphats (z. B. 1 T. Pyrophosphat auf 10 T. UCl<sub>4</sub>). — Grüne rhombische Kristalle. Nach SCHULTEN a:b:c = 0.8376:1:0.3737. Prismen von m{110}, mit a{100}, als Endflächen r{101}. Zwillinge nach r. (110):(110) = 79° 54'; (110):(101) = \*71° 48'; (001):(101) = \*48° 5'. Vollkommen spaltbar nach r und nach a. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 847)]. Wl. in HCl, l. in HNO<sub>3</sub> und Königswasser. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 127).

A. COLANI.				
		nach	(1)	(2)
U	64.7		64.2	64.9
Cl	9.5		9.5	9.8
O	6.4			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19.1		20.3	19.2
UCl <sub>4</sub> U <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	99.7			

## Uran und Bor.

**A. Uranoborat(?)** — Der graugrüne Nd., den Borax mit UCl<sub>4</sub> gibt, besteht fast nur aus Uranhydroxyd. Er schwärzt sich schnell und wird nach längerer Zeit an der Luft gelb. RAMMELSBURG.

**B. Uranylborat.** — Durch Fälln eines Uranylsalzes mit Borax. — Blaußgelb, swl. in Wasser. RICHTER.

**C. Uranylperborat.** UBO<sub>4</sub>. — Aus Perboraten und UO<sub>2</sub>. — Gelb. Sehr beständig. — Gef. 5.029% akt. O. BRUTAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* 140, 506; *C.-B.* 1905 I, 853).

## Uran und Kohlenstoff.

*Übersicht:* I. Uranikarbid, S. 1131. — II. Uran, Kohlenstoff und Sauerstoff, S. 1132. — III. Uran, Kohlenstoff und Stickstoff, S. 1140. — IV. Uran, Kohlenstoff und Schwefel, S. 1144. — V. Uran, Kohlenstoff und Halogene, S. 1144. — VI. Uran, Kohlenstoff und Phosphor, S. 1145. — VII. Verbindungen von Uransalzen mit organischen Stoffen, S. 1145.

**I. Uranikarbid.** U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. — Etwa 800 g eines Gemisches von 500 g gereinigtem UO<sub>3</sub> des Handels und 60 g Zuckerkohle werden im Kohlentiegel 8 bis 10 Minuten im elektrischen Ofen mit 900 Amp. und 50 Volt. erhitzt. Nach etwa 5 Minuten beginnt die Rk. Man läßt im Ofen erstarren. Enthält mehr oder weniger Graphit. — Dichte Stücke von metallischem Aussehen und kristallinischem Bruch. Erinnert an die Farbe des Bi. U. Mk. deutlich kristallinisch. Die Kristalle werfen das Licht lebhaft zurück. Zeigt mitunter regel-

mäßige viereckige Oberflächen. D.<sup>18</sup> 11.28 (in Benzol bestimmt). Ritzt Glas und Bergkristall, nicht Korund. Gibt beim Schlagen mit einem harten Körper (wie U) helle Funken. Fängt bei unvorsichtigem Pulvern im Achatmörser Feuer. Schmp. höher als der des Pt. Verbrennt in O bei 370° mit Knall; hat die Rk. an einem Punkte begonnen, so pflanzt sie sich ohne weiteres Erhitzen durch die ganze M. fort unter Entw. von viel CO<sub>2</sub>. Der Rückstand, ein schwarz-veilchenblaues Oxyd, liefert auf Porzellan einen grünen Strich. N greift bei 1100° an; die Verwandlung in Nitrid ist unvollständig. Wird der Rückstand mit KOH behandelt, so entwickelt sich deutlich nachweisbar NH<sub>3</sub>. Mit NH<sub>3</sub> entsteht bei Rotglut unter unvollständiger Zers. ein Nitrid. Entflammt mit NO<sub>2</sub> bei 370°. Es bleibt ein schwarzer Rückstand von komplexer Zus. zurück. Verbrennt im Schwefeldampf unter Entflammung bei der Schmelz-Temp. des Glases unter B. von Uransulfid [US<sub>2</sub>?] und CS<sub>2</sub>. Se reagiert bei niedrigerer Temp. als S unter ziemlich lebhafter Entflammung und B. von Selenid. H<sub>2</sub>S gibt bei 600° ein Sulfid. Fl wirkt in der Kälte nicht ein; bei schwachem Erhitzen Verbrennung mit lautem Knall. Cl greift bei 350° unter Entflammung an und liefert ein flüchtiges Uranchlorid [UCl<sub>4</sub>?]. Br bringt bei 390° schwache Entflammung hervor. J greift ohne Entflammung unterhalb Rotglut an; es entsteht eine wenig flüchtige und in W. mit grüner Farbe l. Masse. HCl reagiert gegen 600° unter Entflammung und B. eines Chlorids, das mit W. eine unbeständige braune Lsg. liefert. Beim Schmelzen mit KNO<sub>3</sub> oder KClO<sub>3</sub> bildet sich unter lebhafter Entflammung Alkaliuranat. Die merkwürdigste Rk. ist diejenige auf H<sub>2</sub>O. Bei gewöhnlicher Temp. und Ggw. von viel W. entwickelt sich langsam Gas, schneller bei geringer Menge W. oder langsamer Steigerung der Temp. Bei Luftabschluß bildet sich gleichzeitig grünes Uranhydroxyd, bei Luftzutritt dunkelgraues, fast schwarzes. Das entwickelte Gas besteht nicht aus einem reinen Kohlenwasserstoff. Gef. 0.17 (0.72)% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 6.77 (5.16) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 78.05 (80.60) CH<sub>4</sub>, 15.01 (13.52) H. Die Ggw. des H wird der sekundären Einw. eines wasserhaltigen Uranoxyds, das ein kräftiges Reduktionsmittel sein müßte [vgl. U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von PELIGOR und UO<sub>2</sub> (S. 1059)], zugeschrieben. In den gasförmigen Kohlenwasserstoffen findet sich nur 1/3 des im Karbide enthaltenen C vor. Die fehlenden 2/3 lassen sich in Form fl. und fester, teilweise ungesättigter Kohlenwasserstoffe nachweisen. Wasserdampf zers. das Karbid bei Dunkelrotglut unter Entflammung, B. eines schwarzen Oxyds und Entw. von CO<sub>2</sub>. Verd. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> greifen langsam in der Kälte an. Die Lsg. ist anfangs grün, zuletzt gelb. Die konz. Säuren, außer HNO<sub>3</sub>, reagieren in der Kälte nur schwer, beim Erhitzen unter stürmischer Zers. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 12; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, (1896) 323). [S. a. S. 1052, unten.]

	MOISSAN			
U	93.02	92.4	92.5	93.1
C	6.97	7.6	7.5	6.9
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	99.99	100.0	100.0	100.0

[Im Original genaue Angaben über die Analysenmethoden und die Mengen der Verunreinigungen durch Graphit, N und Ca. Die gef. Zahlen nach Abzug dieser Verunreinigungen ungerechnet.]

**II. Uran, Kohlenstoff und Sauerstoff.** A. *Uranylkarbonate.* a) *Basisch.* 5(UO<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>, 3(UO<sub>2</sub>)CO<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — 10 g krist. Uranylnitrat und 5.7 g krist. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in je 20 ccm W. gelöst. Vereinigt man die n. Lsgg. in der Kälte, so färbt sich die Fl. zunächst nur dunkler, dann scheidet sich unter heftiger Entw. von CO<sub>2</sub> die Verb. ab, die mit A. gewaschen wird. — Orangefarbiger Niederschlag. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* 4, 80; *J. B.* 1893, 312).

			SEUBERT U. ELTEN	
U	72.84	72.39	71.64	72.16
CO <sub>2</sub>	6.85	6.97		
H	0.84			
O	19.47			

$5(\text{UO}_2)(\text{OH})_2, 3(\text{UO}_2)\text{CO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  100.00

Mit 0.81% Na verunreinigt. SEUBERT U. ELTEN.

b) *Normal(?)*. — Uranihydroxyd zieht aus der Luft kein CO<sub>2</sub> an. EBELMEN, DRENCKMANN. Bleibt bei gelindem Erhitzen des Ammoniumuranylcarbonats als lebhaft orangegelbes Pulver zurück. LECANU, PELIGOT. [Vgl. jedoch EBELMEN unter III, B<sup>2</sup>, b, γ) (S. 1141)] — Der aus (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefällte zitronengelbe Nd. enthält, wenn er mit k. W. gewaschen und an der Luft getrocknet ist, 81.98% UO<sub>3</sub>, 3.87 CO<sub>2</sub>, 3.66 K<sub>2</sub>O, 10.49 H<sub>2</sub>O und ist wohl nur ein loses Gemisch von UO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EBELMEN, [oder wohl eher von Kaliumuranat und Uranylcarbonat]. PARKMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **34**, (1862) 326) fand in dem aus (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch möglichst wenig Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefällten, nicht ausgewaschenen feuchten Nd. auf 3 Mol. UO<sub>3</sub> 2 Mol. CO<sub>2</sub>, in dem aus (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub> durch [überschüssiges?] Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefällten auf 3 Mol. UO<sub>3</sub> 1 Mol. CO<sub>2</sub>, gibt aber selbst zu, daß die Ndd. unzweifelhaft Gemenge von Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und (UO<sub>2</sub>)CO<sub>3</sub> waren. — Nach BRANDE löst sich [unreines] Uranihydroxyd in wss. CO<sub>2</sub> und fällt beim Erhitzen fast frei von CO<sub>2</sub> nieder. — Aus wss. (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhält man durch allmählichen Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einen hellgelben Nd. mit 17% CO<sub>2</sub>. Auswaschen behufs Darst. von (UO<sub>2</sub>)CO<sub>3</sub> führte zu einem Gemisch von Carbonat und Oxyd. OEGHENER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 363; *C.-B.* **1904** I, 1640).

B. *Uranacetate*. B<sup>1</sup>. *Uranacetat*[?]. — Die Lsg. des Uranihydroxyds in verd. Essigsäure gibt bei freiwilligem Verdunsten eine dunkelgrüne M. Sie besteht aus warzenförmig vereinigten feinen Nadeln und enthält viel B<sup>2</sup>, b). Verdunstet man bei gelinder Wärme an der Luft, so setzt sich das meiste U als Uranouranioxyd ab. RAMMELSBURG (*Pogg.* **58**, (1843) 34).

B<sup>2</sup>. *Uranylacetate*. a) *Basisch*. α) 2(UO<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>, (UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — 1. Durch Kochen einer Lsg. von b) am Rückflußkühler. — 2. Durch Abdampfen auf dem Wasserbade. — 3. Eine Lsg. von 4 g der Verb. b) in 10 ccm h. W. wird nach dem Filtrieren 6 Stunden im zugeschm. Rohr auf 140° erhitzt. — Nach (1) Ausbeute 25%, nach (2) 80% des angewandten Uranylacetats. — Schwefelgelb. Bei 320-facher Vergrößerung einheitlich aussehende Prismen, nach (1) besser ausgebildet als nach (2). Fast unl. in W., A. und Ae., ll. in Essigsäure, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. KOH zers. unter B. von Kaliumuranat. ZEHENTER (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

β) (UO<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>, (UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. β<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Aus β<sup>2</sup>) beim Erhitzen auf 150°. — Goldgelb. ZEHENTER.

	Berechnet		ZEHENTER Gefunden			Berechnet		ZEHENTER Gefunden	
	α)	nach	(1) u. (2)	(3)	(3)	β <sup>1</sup> )			
U	71.81		71.41	71.66	71.46	65.91	69.48	69.39	
C	4.79	4.77		4.43		6.91	7.01		
H	1.01	1.12		1.10		1.16	1.10		

β<sup>2</sup>) *Mit 3 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Scheidet sich beim Stehen einer gesättigten Lsg. von Uranylacetat unter öfterem Umschütteln im Halbdunkeln ab. — Schwefelgelb, kristallinisch. U. Mk. bei 450-facher Vergrößerung einheitlich aussehende Kristalle von meist prismatischer Form, anscheinend rhombisch. Verliert bei 150° 8.49 bzw. 8.62% H<sub>2</sub>O (ber. für 3 1/2 Mol. 8.32%); dabei ändert sich die Farbe in Goldgelb. Wl. in W., ll. in HCl, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und h. Essigsäure, unl. in Alkohol. K. W. verändert nicht, h. W. ruft Gelbfärbung und Änderung des Aussehens der Kristalle hervor. KOH färbt dunkelgelb, ohne zu lösen. ZEHENTER.

b) *Normal.*  $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Aus  $\beta^2$ ) bei  $110^\circ$ . ZEHENTER. [Vgl. a.  $\beta^2$ .] — Mol.-Gew. gef. 309.2, 259.3, 227.9, 191.9 (ber. 389.4). DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 499). — Gef. 73.36%  $\text{UO}_3$  (ber. 73.78). ZEHENTER.

$\beta$ ) *Wasserhaltig.*  $\beta^1$ ) *Allgemeines.* — Man erhitzt  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  bis zur beginnenden Entw. von O, löst die gelbrote M., die noch etwas  $\text{N}_2\text{O}_5$  enthält, in w. konz. Essig und dampft zur Kristallisation [Näheres siehe unter  $\beta^2$ ) u.  $\beta^3$ )] ab, wobei  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  in der Mutterlauge bleibt. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 209).

$\beta^2$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — In chemisch reinem, besonders natriumfreiem, Zustande im Handel schwer erhältlich. Das von verschiedenen Orten bezogene Präparat ist — sogar unter dem Namen „Uranium aceticum puriss.“ und „essigsäures Uranoxyd für analytische Zwecke“ — nur mehr oder minder reines Natriumuranylacetat. Erst auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht, bringt die Firma E. MERCK in Darmstadt ein brauchbares Präparat in den Handel, das von dem Natriumdoppelsalze dadurch zu unterscheiden ist, daß es 1. schon bei schwacher Vergrößerung in prismenförmigen Kristallen erscheint, während das Doppelsalz die charakteristischen Tetraeder bildet, und 2. beim Glühen schwarzes  $\text{U}_3\text{O}_8$  und nicht gelbes Natriumuranat hinterläßt. ZEHENTER. Das „reine“ Handels-Prod. enthält, wie alle nicht mit besonderer Sorgfalt dargestellten Präparate,  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franc. minér.* **8**, (1885) 116). — Schiefßt bei geringer Abkühlung der Lsg. unter  $\beta^1$ ), am deutlichsten aus einer sehr sauren, an. — Gelbe rhombische Prismen. WERTHEIM. a:b:c = 0.7817:1:0.3554. Beobachtete Formen  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ; untergeordnet  $n\{120\}$ ,  $b\{010\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *76^\circ 1\frac{1}{2}'$ ;  $(120):(\bar{1}20) = 65^\circ 13\frac{1}{2}'$ ;  $(101):(\bar{1}01) = *48^\circ 54'$ . Vollkommen spaltbar nach  $n\{120\}$ , deutlich nach  $m$ ,  $a$  und  $b$ , unvollkommen nach  $c$ . Deutlicher Pleochroismus. SCHABUS (*Best. der Kryst.-Gest., Wien 1855*, 46). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910*, III, 72).  $D^{15}$  (in Benzol bestimmt) 2.893. ZEHENTER. — Wird bei  $275^\circ$  wasserfrei und gelbrot. WERTHEIM. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht schon bei  $110^\circ$ ; bei  $275^\circ$  unter Hinterlassung von fast reinem  $\text{UO}_3$  Zers. ZEHENTER. Gibt bei der trockenen Dest., unter Entw. von  $\text{CO}_2$ , Aceton, W. und Essigsäure, schwarzes pyrophores  $\text{UO}_2$ , welches sich an der Luft unter Glühen in schwarzes intermediäres Oxyd [ $\text{U}_2\text{O}_5$ ?] umwandelt; beim Erhitzen an der Luft schwarzes nicht pyrophores Oxyd. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 992; *C.-B.* **1909** I, 1969). L. in sd. W. unter Ausscheidung von Uranihydroxyd; die Lsg. gibt beim Abdampfen wieder  $\beta^2$ ). WERTHEIM. 100 T. W. lösen bei  $15^\circ$  7.694 g. ZEHENTER. Lösungswärme (1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol. W. bei  $18^\circ$  bis  $20^\circ$  im Mittel für 426 g) — 4.3 Kal. ALOY (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898). Dissoziationsfaktor  $\alpha = 0.13, 0.25, 0.35, 0.51$ . DITTRICH.

Äq. Leitfähigkeit der wss. Lsg. ( $v$  = Verd. in l auf 1 g-Äq. des Salzes,  $\mu$  = Mittelwerte aus 2 Best. bei  $25^\circ$  nach Abzug der Leitfähigkeit des W. in Hg-Einheiten) nach DITTRICH:

$v$	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
$\mu$	6.42	8.00	10.25	13.32	17.32	21.91	26.60	32.53	38.72	46.53	58.01
$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$	= 25.40.										

Alle Zahlen sind mit  $10^3$  multipliziert. Die Lsgg. wurden dargestellt durch Auflösen von Uranylhydrat in einer titrierten Menge Säure. DITTRICH. Absorptionsspektrum der Lsg.: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961; *Am. Chem. J.* **43**, 97; *C.-B.* **1910** I, 2058). — Die wss. Lsg. bleibt im Dunkeln längere Zeit unverändert. [Im übrigen vgl.  $\text{U}_3\text{O}_8$  (S. 1070) und  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  (S. 1072).] ZEHENTER. Wird im Lichte reduziert;  $\text{CO}_2$  beschleunigt die Wrkg. durch Vertreibung des hindernden Sauerstoffs. EULER (*Ber.* **37**, (1904) 3411). Bei gleicher Belichtung, Konz. des Uranylacetats und Durchmesser der Röhre (gut kalibriertes dünnwandiges Reagenzrohr) ist die Zeit, die bis zu merkbarer Trübung der Flüssigkeit verläuft, der Höhe der Flüssigkeitsschicht umgekehrt proportional. Erreicht das Verhältnis zwischen Durchmesser (Berührungsoberfläche mit der

(Luft) und Schichthöhe einen bestimmten Wert, so bleibt die Reduktion aus. Die Rk.-Zeit ist bei gleicher Belichtung, Durchmesser und Schichthöhe der Konz. umgekehrt proportional. Heiß gesättigte Lsgg. trüben sich im Lichte fast augenblicklich. Die durch fraktionierte Reduktion von gesättigten Lsgg. im Lichte, nachträgliche Oxydation an der Luft und Auflösen der ausgewaschenen Ndd. in Essigsäure erhaltenen Präparate zeigen gegen Licht dasselbe Verhalten wie das ursprüngliche Uranylacetat. Zu der Annahme, daß im Uranylacetat ein Photokatalysator vorhanden ist, der die Zers. in ähnlicher Weise wie  $\text{AgNO}_3$  die Zers. der Haloidsalze des Ag beschleunigt, liegt also keine Veranlassung vor. BACH (*Ber.* **39**, (1906) 1672). [Damit sind die früheren Ansichten von BACH (*Monit. scient.* [4] **7**, (1893) 669; *Compt. rend.* **116**, (1893) 1145, 1389; *Arch. phys. nat.* [4] **5**, (1898) 401; *Ber.* **37**, (1904) 1672) aufgegeben.] — Entwickelt im Sonnenlicht ein wenig  $\text{H}_2$ .  $\pi_{\text{H}}$  in einer Lsg., die 0.5 Mol.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  und 0.5 Mol.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  enthält, im Dunkeln 0.785 Volt, im Sonnenlicht +0.25 bis +0.30 Volt. Der Potentialfall hat seinen Hauptgrund in der Umsetzung der U-Verb., nicht in der Entw. des  $\text{H}_2$ . BAUR (*Z. physik. Chem.* **63**, 683; *C.-B.* **1908** II, 1447).

	PELIGOT		WERTHEIM		Berechnet		ZEHENTER Gefunden	
$\text{UO}_3$	288	67.61	67.30	67.24				
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	102	23.94		23.95	U	56.27	55.91	56.13
$2\text{H}_2\text{O}$	36	8.45		8.32	$\text{H}_2\text{O}$	8.47	9.04	8.57
$(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	426	100.00		99.51				

Gef. 11.28% Kohlenstoff. PELIGOT (*Compt. rend.* **12**, (1841) 735; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 494; *Ann.* **41**, (1842) 149).

$\beta^3$ ) Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Scheint schon von KLAPROTH und von RICHTER in topasgelben durchsichtigen luftbeständigen, in W. wl. quadratischen Säulen erhalten worden zu sein. — Aus verdünnter Lsg. nach  $\beta^1$ ) unter  $+10^\circ$ . — Quadratoktaeder. WERTHEIM. Ditetragonal bipyramidal.  $a:c = 1:1.4054$ . Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{113\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $e\{102\}$ .  $(111):(1\bar{1}1) = 78^\circ 21'$ ;  $(111):(110) = 26^\circ 42\frac{1}{2}'$ ;  $(113):(1\bar{1}3) = 45^\circ 58'$ ;  $(113):(110) = 56^\circ 29'$ ;  $(102):(012) = 48^\circ 2'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $m$ , unvollkommen nach  $c$ . SCHABUS (a. a. O., 237). RAMMELSBURG (*Die neuest. Fortsch.*, *Suppl. zum Handbuch, Leipzig 1857*, 140). Vgl. a. P. GROTH. Verliert bei  $100^\circ \frac{1}{3}$ , bei  $275^\circ$  den Rest des  $\text{H}_2\text{O}$  und wird gelbrot. Viel weniger l. in W. als Uranyl nitrat. WERTHEIM.

	WERTHEIM		
$\text{UO}_3$	288	64.86	64.57
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	102	22.98	23.55
$3\text{H}_2\text{O}$	54	12.16	12.40
$(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	444	100.00	100.52

C. Uranoxalate. C<sup>1</sup>. Allgemeines. — Die Lichtpotentiale der Uranoxalate zeigen schwache negativierende an- und abklingende Einw. Durch Vermischen von Uranouranyl-sulfat-Lsg. mit  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. und Neutralisation mit KOH wurde eine Lsg. hergestellt mit 0.66 Mol.  $\text{C}_2\text{O}_4^{\text{II}}$ , 0.0278 Mol. UV und 0.0556 Mol. UVI. Sie muß vor Luftzutritt (Oxydation) geschützt werden. Potential im Dunkeln  $-0.100$  Volt, im Sonnenlicht  $-0.130$  Volt. Im Dunkeln kehrt das Potential auf den früheren Wert zurück. BAUR.

C<sup>2</sup>. Uranverbindungen. a) Uranoxalate.  $\alpha$ ) Basisch.  $2\text{UO}_2, \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . — Aus  $2\text{UO}_2, \text{UCl}_4, 13\text{H}_2\text{O}$  [S. 1116],  $2\text{UO}_2, \text{UCl}_4, \text{H}_2\text{O}$  [S. 1116],  $4\text{UO}_2, \text{UCl}_4$  [S. 1116] durch Ammoniumoxalat. — Schwarz. L. im Überschuß des  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 513; *C.-B.* **1903** II, 484).

$\beta$ ) Normal.  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . — 1. 5%ige Lsg. von Oxalsäure, der  $1\%$   $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  zugesetzt ist, verändert sich im Dunkeln, auch bei 24-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, nicht. Am Lichte entwickelt sich sofort Gas, im direkten Sonnenlicht so heftig, daß in der Sonne eines Julimorgens aus 100 ccm Fl. in 3 Minuten 22 ccm Gas (57.1%  $\text{CO}_2$ , 42.9%  $\text{CO}$ , aber nicht für alle Phasen der Zers. von gleicher Zus.) aufgefangen wurden. Nach längerer Zeit wird die gelbe Fl. grün und scheidet  $\beta$ ) aus. Nach und nach hört die Gas-Entw. auf, die Fl. ist

dann farblos, reagiert sauer und enthält keine Oxalsäure mehr. SEEKAMP (*Ann.* **122**, (1862) 115). — 2. Man fällt  $\text{UCl}_4$  [in angesäuerter Lsg. bei Abwesenheit von Salzen des K und  $\text{NH}_4$ , ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 375; *J. B.* **1902**, 636; *C.-B.* **1902** II, 99)] mit Oxalsäure und wäscht durch sd. [k. ?], RAMMELBERG (*Pogg.* **59**, (1843) 20)] W. Uranyloxalat fort, das beigemischt sein kann, wenn sich  $\text{UCl}_4$  an der Luft teilweise oxydiert hatte. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 26 u. 32; *Ann.* **43**, (1842) 275). Wird salzsaure Uranosalz-Lsg. warm mit gesättigter Oxalsäure-Lsg. versetzt, so fällt sofort ein dichter grauer Nd. aus, der sich nach kurzer Zeit feinpulverig zu Boden setzt, bald aber in einen dunkelgrünen deutlich kristallinischen Körper übergeht. Die Fl. ist farblos oder höchstens schwach gelb von wenig durch Oxydation entstandenem Uranylsalz. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190); ROSSI (*Beitr. zur Kenntn. des vierwert. U*, *Dissert.*, München **1902**, 24). — 3. Durch Zusatz einer Lsg. von Oxalsäure zu einer Lsg. von  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 4. Durch Einw. von  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf eine Lsg. von Oxalsäure. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613). — 5. Durch doppelte Umsetzung mit  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder Reduktion von Uranyloxalaten durch  $\text{NaHSO}_3$  wie beim  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (S. 1093). ALOY u. AUBER (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883). — Grünweiß, PELIGOT; graugrünes Pulver, RAMMELBERG; am Tageslicht fast farblos (schwach grünlich), bei Abendbeleuchtung hellgrün, ORLOFF; grün, kristallinisch, u. Mk. gut erkennbare Würfel, KOHLSCHÜTTER u. ROSSI; seladongrüne quadratische, wahrscheinlich rhombische Täfelchen; die der Spaltung parallelen Schwingungen grün, die dazu senkrechten hellen gelbgrün. SLAVÍK bei ROSSI. Nach (1) quadratische Säulen. SEEKAMP. Nach (4) kleine nicht meßbare, nach (3) viel größere Kristalle. Rektanguläre lang gestreckte weiße, etwas grünliche Prismen. ALOY. — Läßt sich an der Luft ohne Zers. trocknen und aufbewahren. PELIGOT. Vollkommen beständig, zeigt in keiner Weise die leichte Oxydierbarkeit der Uranosalze. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI. In der Luftleere gehen 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  fort. PELIGOT. Die (wohl durch Trocknen über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schon eines Teils ihres  $\text{H}_2\text{O}$  beraubte [vgl. Analyse], GMEIN (*Handb. Chem.*, 4. Aufl., Heidelberg **1848**, IV, 845)) Verb. verliert bei  $100^\circ$  12.83%, bei  $220^\circ$  13.14% und bei der stärksten Erhitzung, die ohne Zers. angewendet werden konnte, 17.30%  $\text{H}_2\text{O}$ , RAMMELBERG; bei  $140^\circ$  die Hälfte des  $\text{H}_2\text{O}$ . ORLOFF. Das  $\text{H}_2\text{O}$  wird bei  $200^\circ$  im Luftbad vollständig ausgetrieben; es hinterbleibt ein blaßvioletter Körper; ebenfalls beim Behandeln mit absol. A. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI. Zerfällt bei der trocknen Dest. in Uranouranioxyd, W., Oxalsäure, CO und  $\text{CO}_2$ . RAMMELBERG. Beim Erhitzen in H entsteht pyrophorisches  $\text{UO}_2$ . — Unl. (fast unl., SEEKAMP) in Wasser, ALOY, und verd. Säuren; nur l. in  $\text{HNO}_3$  beim Erwärmen unter Oxydation zu Uranylsalz. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI. Schwierig l. in HCl. RAMMELBERG. L. in konz. HCl beim Erwärmen zu einer dunkelgrünen Fl., aus der sich beim Erkalten wieder ein grauer kristallinischer Körper abscheidet. Auch beim Verdünnen mit W. wird alles wieder abgeschieden. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI. Es wurden noch nicht genauer untersuchte Verbb. mit HCl und Phosphorsäure beobachtet. KOHLSCHÜTTER. —  $\text{NH}_3$  und Alkalihydroxyde zers. leicht und vollständig. RAMMELBERG. Letztere scheiden  $\text{U}(\text{OH})_4$  ab. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI; ALOY.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. löst in der Kälte schnell zu einer dunkelgrünen Fl., die sich nach einigen Minuten unter Abscheidung von  $\text{U}(\text{OH})_4$  trübt. Bei größerer Konz. des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bleibt die Fl. längere Zeit klar, oxydiert sich aber sehr schnell unter B. von Kaliumuranylkarbonat. Das Vorhandensein von Karbonat bewirkt die Oxydierbarkeit der Oxalat-

Lsg. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **34**, (1901) 3619). Beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Zers. Die abfiltrierte Fl. gibt mit  $\text{CaCl}_2$  einen Nd. von  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , der Rückstand nach dem Lösen in  $\text{HCl}$  und Fällen mit  $\text{NH}_3$  braunes Uranohydroxyd. SEEKAMP.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löst kaum für einen Augenblick, dann tritt sofort Zers. ein. Entsprechend wirken die Bikarbonate. Alkalisulfat wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen unter B. eines apfelgrünen Pulvers, das neben Oxalsäure nicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aber Alkali enthält. Mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. anfangs smaragdgrüne, beim Stehen oder Erwärmen dunkelmoosgrün werdende klare Lsg. Die Änderung in der Farbe zeigt die beginnende Zers. an; alsbald dunkelgrauer flockiger nicht auswaschbarer Nd., nach dem Trocknen hellgraues Pulver, das Oxalsäure und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  enthält. Durch größeren Überschuß von Sulfit kann die Zers. hintangehalten werden. Beim Eindunsten in der Luftleere chartreusegrünes Glas. Eine Verb. ließ sich nicht isolieren. Natriumarsenit-Lsg. gibt in der Kälte bei geringerem U-Gehalt olivgrüne, bei zunehmender Konz. hellbraune Lsgg., mit schwacher, aber deutlicher blauer Fluoreszenz. Beim Eindunsten grauweiße gelatinöse M., die bis auf eine geringe Trübung l. in W. ist; keine charakterisierte Verb. KOHLSCHÜTTER.

Berechnet von					
	KOHLSCHÜTTER u. ROSSI	PELIGOT	RAMMELSBURG	KOHLSCHÜTTER u. ROSSI	ALOY
$\text{UO}_2$	51.82	50.6	54.31	51.51	
$\text{C}_2\text{O}_3$	27.53	27.6	27.56	27.81	
$\text{H}_2\text{O}$	20.65	20.7	17.30	20.76	20.8 20.2
$\text{UO}_2, 2\text{C}_2\text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	98.9	99.17	100.08	

Berechnet von		SEEKAMP			KOHLSCHÜTTER	
	SEEKAMP					
U	45.55	45.02	44.97	45.62	45.58	46.00
C	9.20	9.23			9.06	9.20
O	24.55					
$\text{H}_2\text{O}$	20.70	21.58				
$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00					

[Bezüglich der Analyse von RAMMELSBURG siehe oben. — 27.6%  $\text{C}_2\text{O}_3$  bei PELIGOT aus den von ihm gef. 9.2% C ber. — ALOY ber. 20.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ; KOHLSCHÜTTER 45.80% U, 9.16 C.]

$\gamma$ ) Sauer.  $\gamma^1$ )  $2\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{C}_2\text{O}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Zusatz von viel überschüssiger Oxalsäure zu  $\text{UCl}_4$ -Lsg. Der Nd. setzt sich auf dem Wasserbad gut ab und läßt sich, obwohl feinpulvrig, filtrieren. Er wird mit Oxalsäure, A. und Ae. gewaschen. Entsteht nicht durch Einw. von Oxalsäure auf  $\beta$ ). — Fast weißes Pulver. Durch Einw. von W. und verd. Säuren entsteht  $\alpha$ ). KOHLSCHÜTTER; ROSSI.

Berechnet von		KOHLSCHÜTTER		ROSSI	
	KOHLSCHÜTTER	ROSSI	Gefunden		
U	45.03	44.98	45.00	44.81	44.99
C	11.35	11.27	11.12	11.13	11.34

$\gamma^2$ )  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man kocht  $\alpha$ ) mit Oxalsäure-Lsg. Es geht, ohne sich zu lösen, in  $\gamma^2$ ) über. — 2. Man setzt frisch gefälltes  $\text{U}(\text{OH})_4$  zu Oxalsäure-Lsg. Wenig erzeugt eine grüne Lsg., mehr schlägt  $\gamma^2$ ) nieder. — Gef. 52.10%  $\text{UO}_2$ , 41.12  $\text{C}_2\text{O}_3$ . RAMMELSBURG.

b) *Uranooxalsäure*.  $\text{U}(\text{OOC.COOH})_4$ (?) — Bisher in freiem Zustande noch nicht erhalten. Ihre Existenz ist überhaupt fraglich. Man erhält jedoch eine Verb., die ihrem Oxalsäuregehalt nach zwischen dem normalen Alkalisalz und dem grünen Uranooxalat steht, wenn man die Lsg. des ersteren mit verd.  $\text{HCl}$  fällt. [Vgl. D<sup>1</sup>, b.] KOHLSCHÜTTER u. ROSSI.

C<sup>3</sup>. *Uranylloxalate*. a) *Basisch*.  $\alpha$ )  $2\text{UO}_3, \text{C}_2\text{O}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Wird als Rückstand erhalten, wenn man die erste Kristallisation, die bei der Darst. des Lithiumuranylloxalats nach der bei  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  beschriebenen

Methode entsteht, in sd. W. löst. — Gelb. U. Mk. einheitlich, ausgeprägt kristallinische Struktur. Absol. unl. in W. — Gef. 74.24%  $\text{UO}_3$ , 9.21  $\text{C}_2\text{O}_3$  (ber. 74.38, 9.31). LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898*, 53).

β)  $3\text{UO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (?). — Man löst unreines b) in wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , filtriert und kocht anhaltend. Einmal wurde a. β), einmal b) erhalten. — Gef. in dem gut getrockneten Salze, das aber vielleicht  $\text{NH}_3$  enthielt, 79.63%  $\text{UO}_3$ , 12.45  $\text{C}_2\text{O}_3$ , 7.92  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 78.69, 13.11, 8.20). BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 362 u. 368).

b) *Normal.*  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man fällt  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  durch Oxalsäure in konz. Lsgg., BERZELIUS; α) in der Kälte oder β) in der Wärme, PELIGOT, und trocknet an der Luft. Zum Reinigen kann man in wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  lösen [vgl. a. β.]. BERZELIUS. Die Reinigung durch Lösen in sd. W. und Kristallisieren ist wegen der geringen Löslichkeit umständlich. Fällt man h. konz. Lsgg., so entsteht zunächst ein viskoses Magma, das sich allmählich in ein gelbes Kristallpulver verwandelt. Dieses wird mit sd. W. gewaschen, bis das Filtrat Lackmus (infolge des sich lösenden Teils von b)) nur noch schwach rötet. EBELMEN (*Ann.* **43**, (1842) 296). — 2. Man fällt ein Uranylalz durch  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . J. B. RICHTER (*Neuere Gegenst. Chym.* **1**, (1791) 16). — 3. Uranylhydroxyd löst sich in überschüssiger wss. Oxalsäure schon in der Kälte. Die kaum Lackmus rötende Lsg. gibt beim Abdampfen undeutlich kristallinische Rinden, die beim Glühen unter Luftabschluß U [richtig  $\text{UO}_2$ ] als glanzloses Pulver liefern. TROMMSDORFF (*N. Tr.* **9**, 1, 286). — Nach (1, α) schwefelgelbes Pulver, PELIGOT, D. 2.98, EBELMEN; nach (1, β) Kristallkörner, PELIGOT; nach (2) gelbweißes Pulver. RICHTER. Verliert bei 100° bis 120° beinahe 9% [entsprechend 2 Mol., vgl. die Analysen]  $\text{H}_2\text{O}$ , die es nach dem Erkalten an der Luft wieder aufnimmt; wird bei 300° braun und verwandelt sich fast augenblicklich unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  in kupferrotes  $\text{UO}_2$  [von BERZELIUS für U gehalten], das beim Glühen in grünes  $\text{U}_3\text{O}_8$  übergeht. L. in 125 T. W. von 14° und in 30 T. kochendem. EBELMEN. Äqu. Leitfähigkeit der Lsgg. [vgl. bei Uranylacetat (S. 1134)] nach DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 499):

ν	64	128	256	512	1024	2048
μ	7.50	8.38	9.47	10.83	12.90	15.40

Die Lsg. setzt an der Sonne unter Entw. von CO und  $\text{CO}_2$  (in wechselndem Verhältnis) und unter Trübung violettbraunes flockiges Uranouranhydroxyd ab, bis die Oxalsäure völlig zers. und die Fl. entfärbt ist; der Nd. wird allmählich gelb, an der Luft völlig, durch Übergang in Uranylhydroxyd. Etwas leichter als in W. l. in stärkeren Säuren, ll. in w. wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  oder  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  unter B. von Doppelsalzen [s. diese], die beim Erkalten kristallisieren. EBELMEN.

	BERZELIUS PELIGOT				Bei 100°			EBELMEN
$\text{UO}_3$	288	69.57	69.00	69.78	$\text{UO}_3$	288	76.19	76.29
$\text{C}_2\text{O}_3$	72	17.39	17.99	17.70	$\text{C}_2\text{O}_3$	72	19.05	18.73
$3\text{H}_2\text{O}$	54	13.04	13.01	13.70	$\text{H}_2\text{O}$	18	4.76	4.98
$(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	414	100.00	100.00	101.18	$(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	378	100.00	100.00

[ $\text{C}_2\text{O}_3$  bei PELIGOT aus gef. 5.90% C ber.]

D. *Urantartrate.* a) *Urantartrat. Basisch.*  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{U}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . — Man fällt  $\text{UCl}_4$  mit Weinsäure, wäscht (leicht auszuführen) und trocknet an der Luft. — Graugrüner Nd. Verliert bei 100° 11.76%  $\text{H}_2\text{O}$  [ber. für 9 Mol. 11.75]. Ll. in HCl; die Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$  gefällt, bei Ggw. von überschüssiger Weinsäure nicht, sondern braungelb gefärbt. Wl. in Weinsäure-Lsg.; die Lsg. kristallisiert nicht und wird durch Alkalien nicht gefällt. RAMMELSBURG (*Pogg.* **59**, (1843) 31).

Bei 100° getrocknet			RAMMELSEBERG
3UO <sub>2</sub>	816	59.13	59.57
16H	16	1.16	1.08
16C	192	13.91	13.12
20O	320	23.19	21.81
2H <sub>2</sub> O	36	2.61	3.76
U <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1380	100.00	99.34

b) *Uranyltartrat*. UO<sub>3</sub>·H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Oder *Uranweinsäure*. (UO<sub>2</sub>OH)H<sub>5</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.  
 α) *Wasserfrei*. — 1. Man dampft die Lsg. von UO<sub>3</sub> in wss. Weinsäure in der Wärme ab. — 2. Aus β) [s. dort]. — Gelbe Kristalle. Verliert bei 200° nichts. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 463; *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 153; *Ann.* **56**, (1845) 231). — Mol.-Gew. gef. 408.1 (ber. 419.4). DITTRICH.

β) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man läßt die Lsg. von UO<sub>3</sub> in wss. Weinsäure freiwillig verdunsten. PELIGOT; ITZIG (*Ber.* **34**, (1901) 3822). — Gelbe Kristalle. Verliert in der Luftleere oder bei 150° im Luftstrom 10.3% (3 Mol.) H<sub>2</sub>O. PELIGOT. Wl. in Wasser. ITZIG. Dissoziationsfaktor α = 0.03. DITTRICH. Äqu. Leitfähigkeit [vgl. bei Uranylacetat (S. 1134)] nach DITTRICH:

υ	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	22.63	30.10	38.66	48.64	60.57	74.08	87.69	101.2

Δ = μ<sub>1024</sub> - μ<sub>32</sub> = 62.54. μ<sub>1024</sub> nimmt nach 5 Min. auf 100.5, nach 10 Min. auf 99.2 ab. — Salzartige Konstitution und das Radikal UO<sub>2</sub> können schon nach den Beobachtungen von DITTRICH nicht angenommen werden. Ferner besitzt die Verb. eine Molekulardrehung, die etwa siebenmal so groß ist wie die neutraler Tartrate [vgl. LANDOLT (*Das optische Drehungsvermögen*, 102)], d. h. zwischen 58 und 63. Optische Aktivität:

c	c <sub>1</sub>	α <sub>D</sub>	[α] <sub>D</sub>	[α] <sub>D<sub>1</sub></sub>	M <sub>D</sub>	t
0.597 g	1.742 g	+ 3°13'	+ 269.3	+ 92.3	+ 403.9	14°
0.2985 g	0.871 g	+ 1°38'	+ 272.8	+ 93.8	+ 410.2	14°

(c bedeutet die Konz. in 100 cm bezogen auf Weinsäure, c<sub>1</sub> die Konz. der wasserfreien Verb., α<sub>D</sub> den abgelesenen Winkel, [α]<sub>D</sub> und [α]<sub>D<sub>1</sub></sub> die spez. Drehung nach den beobachteten Drehungen für die angegebenen Konz., M<sub>D</sub> die Mol.-Rotation der Verb., t die Temp. bei den Messungen. Es wurde ein 200 cm-Rohr verwandt). Es liegt demnach eine kondensierte Uranweinsäure vor von etwa folgender Konstitutionsformel: HOOC.CH(OH).CH(OH).CO.O.UO<sub>2</sub>OH. Das Karboxyl-H-At. ist durch Alkali ohne Fällung ersetzbar. Aus K-Salzen wird kein Weinstein gefällt, BaCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> geben keine Ndd., NH<sub>3</sub> fällt verd. Lsgg. überhaupt nicht, konz. unvollständig. KOH bringt erst nach Zusatz von mehr als 2 g-Mol. Ndd. hervor. [Vgl. a. das K-Salz]. ITZIG.

α)	PELIGOT			β)	PELIGOT			ITZIG
UO <sub>3</sub>	288	65.76	65.30	UO <sub>3</sub>	288	58.54	58.60	57.77
6H	6	1.37	1.45	12H	12	2.44	2.38	( H <sub>2</sub> O )
4C	48	10.95	10.85	4C	48	9.76	9.86	
6O	96	21.92		9O	144	29.26		
UO <sub>3</sub> ·H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	438	100.00		UO <sub>3</sub> ·H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	492	100.00		

γ) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Das Gemisch der Lsgg. von UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> setzt sehr kleine blaßgelbe wl. Kristalle ab. H. ROSE; RICHTER (*Neuere Gegenst. Chym.* **6**, (1796) 39).

### III. Uran, Kohlenstoff und Stickstoff. A. Uranycyanide(?). a) Verschiedenes.

— Frisch gefälltes Uranhydroxyd ist unl. in wss. HCN. — KCN-Lsg. gibt mit  $\text{UCl}_4$  unter Freiwerden von HCN einen schwarzen Nd. von  $\text{UO}_2$ , der frei von HCN ist. RAMMELBERG (*Pogg.* 59, (1843) 2).

b) *Uranylcyanid*(?). — KCN fällt Uranylsalze gelbweiß. PROUST (*Ann. Chim.* 60, (1786) 185; *Gehl.* [2] 3, (1807) 549). Der Nd. ist schön gelb, l. in  $\text{HNO}_3$ . Swl. in überschüssigem KCN zu einer blaßgelben Fl., die durch HCN dunkelgelb wird, aber den Geruch nach HCN behält. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* 4, (1834) 91). [S. a. S. 1075, unten.] Die Lsg. des Nd. in KCN wird durch Erwärmen befördert; die gelbe Fl. wird durch Säure nicht gefällt. HAIDLEN u. FRESENIUS (*Ann.* 43, (1842) 132). [Vgl. a. WITTSTEIN (*Repert.* 63, (1833) 314)].

B. *Ammoniumurankarbonat*. B<sup>1</sup>. *Ammoniumurankarbonat*. —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gibt mit Uranosalzen einen dunkelgrünen Nd., l. in überschüssigem  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mit dunkelgrüner Farbe. Die Lsg. setzt beim Abdampfen in gelinder Wärme [an der Luft] unter Entw. von  $\text{CO}_2$  zuerst Uranhydroxyd, dann  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  ab. RAMMELBERG. — Auch der hellgrüne Nd., den  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mit Uranouransulfat erzeugt, löst sich in einem Überschuß des ersteren mit hellgrüner Farbe. Die Lsg. läßt beim Erhitzen  $\text{U}_3\text{O}_8$  frei von  $\text{CO}_2$  fallen. ARFVEDSON.

B<sup>2</sup>. *Ammoniumuranylcarbonat*. a) *Basisch*(?). — Mit nicht überschüssigem  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  liefert wss.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  einen gelben Nd., der sich beim Auswaschen heller färbt und zuletzt ein wenig mit gelber Farbe löst. Diese Lsg. trübt sich beim Kochen zur gelben Milch. Säuren lösen den gewaschenen Nd. unter Aufbrausen. Liefert beim Erhitzen für sich W.,  $\text{CO}_2$  und N durch Zers. von  $\text{NH}_3$ . BERZELIUS (*Pogg.* 1, (1824) 361).

b) *Normal*. α) *Allgemeines*. — In der Literatur widersprechende Angaben. — Das Absorptionsspektrum einer Uranylнитrat-Lsg. erfährt durch Ammoniumcarbonat große Veränderungen; dies deutet auf die B. verschiedener wenig dissoziierter Salze hin, die isoliert werden konnten. GIOLITTI u. VECCHIAVELLI (*Gazz. chim. ital.* 35 II, 170; *C.-B.* 1905 II, 1227).

β)  $(\text{NH}_4)_{18}(\text{UO}_2)_8(\text{CO}_3)_{17}, x\text{H}_2\text{O}$ (?). — Die Mutterlaugen von γ) setzen auf Zusatz von A. ein hellgelbes feines, in W. l. Pulver ab, das 7.8%  $\text{NH}_3$  und 47.27% U enthält, d. h.  $\text{NH}_3 : \text{U} = 9 : 4$  aufweist. GIOLITTI u. VECCHIAVELLI.

γ)  $(\text{NH}_4)_6(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt in w. konz. Lsgg. zu Uranylнитrat (2 Mol.) bei 50° bis 55°  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (5 Mol.) und läßt abkühlen. — Hellgelbe Kristallkruste. L. in W. Wahrscheinlich identisch mit c). GIOLITTI u. VECCHIAVELLI.

	Berechnet	GIOLITTI u. VECCHIAVELLI Gefunden	
$\text{NH}_3$	10.03	10.19	10.25
U	46.71	46.41	46.29
$\text{CO}_2$	21.54	21.80	21.51

δ)  $(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man löst  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  in erwärmtem wss. käuflichem  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und läßt das zitronengelbe Filtrat erkalten, BERZELIUS, oder freiwillig verdunsten. LECANU, PELIGOT. — 2. Man digeriert überschüssiges  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  bei 60° bis 70° mit wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , filtriert warm und läßt kristallisieren. Mit der Mutterlauge läßt sich wiederum das ungelöst gebliebene  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  behandeln. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 209). Man schüttelt  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  einige Minuten in einer verschlossenen Flasche bei 35° mit konz. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , filtriert, ohne durch das Waschwasser das Filtrat zu verdünnen, und läßt erkalten. DELFFS (*Pogg.* 55, (1842) 229). — 3. Man zers.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  mit einem Gemenge von wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und reinem  $\text{NH}_3$  bis zum Wiederlösen des anfangs entstandenen Nd. BURCKER (*J. Pharm. Chim.* [4] 27, 347; *C.-B.* 1878, 453). Aus einer Lsg. mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ , die 1 Mol.  $\text{UO}_2$  auf 6 Mol.  $\text{NH}_3$  enthält; am besten, wenn man zu einer Lsg. von Uranylнитrat bei etwa 50° etwa doppelt so viel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in konz. wss. Lsg. fügt, wie nötig ist, um eine klare alkal. Lsg. zu erhalten, und  $\frac{1}{4}$  Vol. konz.  $\text{NH}_3$  hinzugibt. GIOLITTI u. VECCHIAVELLI.

Zitronengelbe durchsichtige luftbeständige Prismen. BERZELIUS, LECANU, PELIGOT, GIOLITTI u. VECCHIAVELLI. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9635:1:0.8670$ ;  $\beta = 99^\circ 17'$ . Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ , vorherrschend,  $p\{10\bar{1}\}$ ,  $i\{121\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 87^\circ 7'$ ;  $(101):(1\bar{0}1) = 83^\circ 53'$ ;  $(10\bar{1}):(110) = 64^\circ 16'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = 81^\circ 6'$ ;  $(011):(110) = 57^\circ 34'$ ;  $(121):(1\bar{2}1) = 99^\circ 29'$ ;  $(121):(110) = 29^\circ 42'$ ;  $(101):(110) = 57^\circ 57'$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach  $c\{001\}$ . KEFERSTEIN (*Pogg.* 59, (1856) 275). D. 2.773. HUSEMANN. — Hält sich in verschlossenen Gefäßen und in Luft, die etwas Dampf von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  enthält, doch zeigen die Flaschen beim Öffnen jedesmal den Geruch nach  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . In freier Luft sehr langsam zers. unter schwacher Orangefärbung. Erleidet bei  $100^\circ$  in einigen Stunden beträchtlichen Gewichtsverlust; entwickelt bei  $200^\circ$  bis  $250^\circ$  schnell  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und färbt sich orange; der letzte Anteil des  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entweicht schwierig; bei längerem Erhitzen bis auf  $300^\circ$  bleibt reines ziegelrotes  $\text{UO}_3$  zurück. Bei schnellem Erhitzen im verschlossenen Gefäße hinterbleibt  $\text{UO}_2$ , welches, auch nach dem Erkalten, an der Luft zu grünem  $\text{U}_3\text{O}_8$  verbrennt. EBELMEN. Gibt beim Erhitzen zuerst  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3$ , dann  $\text{U}_3\text{O}_8$ . PELIGOT. Verliert sehr langsam an der Luft, schneller bei  $100^\circ$   $\text{NH}_3$ . Dabei blieb aber das Verhältnis zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  im Rückstande bei ein- bis 20-stündig. Kochen [mit W.?] stets 4:3. Das Mol. scheint sich also nach dem Schema:  $\text{UO}_3\text{O} \rightarrow \text{CO}_2, 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gespalten zu haben. Bei  $130^\circ$  42% Gewichtsverlust. Rückstand fast ausschließlich  $\text{UO}_3$ , neben etwa 1%  $\text{NH}_3$  und 2%  $\text{CO}_2$ . GIOLITTI u. VECCHIAVELLI. — Unl. in Wasser, BERZELIUS; l. bei  $15^\circ$  in 15 bis 20 T. W., EBELMEN; bei  $18.6^\circ$  lösen sich 6.04 T. in 100 T. Wasser. GIOLITTI u. VECCHIAVELLI. L. in W. bei Ggw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , BERZELIUS; reichlicher als in reinem. EBELMEN. Die Lsg., die wohl komplexe Ionen enthält [vgl. a. Fällung durch  $\text{NH}_3$ ], dissoziiert allmählich, schließlich fast vollständig. GIOLITTI u. VECCHIAVELLI. Sie gibt beim Kochen  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ab, trübt sich und setzt einen hellgelben Nd. ab; doch bleibt etwas Uran gelöst. ARFVEDSON. Der Nd. ist Uranyhydroxyd [S. 1062], welches noch etwa 2%  $\text{NH}_3$ , aber kein  $\text{CO}_2$  enthält. EBELMEN; DRENCKMANN (*Z. ges. Naturw.* 17, (1861) 134). Er verliert bei sehr langem Stehen bei begrenztem Luftzutritt  $\text{NH}_3$  völlig, aber nur sehr wenig  $\text{H}_2\text{O}$ . DRENCKMANN. ARFVEDSON nahm auch  $\text{CO}_2$  in dem Nd. an. PELIGOT betrachtete ihn als  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Die Zers. der Lsg. mit Zunahme der Temp. ist analog der Zers. des trockenen Salzes durch die Wärme. Die bei  $94^\circ$  gesättigte wss. Lsg. setzt beim Abkühlen leichte gelbe Nadeln ab, die U,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  enthalten. Die Lsg. trübt sich mit  $\text{NH}_3$  erst nach einigen Minuten unter B. von Ammoniumuranat. GIOLITTI u. VECCHIAVELLI.

			EBELMEN	DELFFS		GIOLITTI u. VECCHIAVELLI
			Mittel		Berechnet	Gefunden
$4\text{NH}_3$	68	12.98	12.63	11.33		
$\text{UO}_3$	288	54.96	54.89	55.47	$\text{NH}_3$ 13.04	12.85
$3\text{CO}_2$	132	25.19	25.43	23.98	U 45.52	45.31
$2\text{H}_2\text{O}$	36	6.87	7.76	9.22	$\text{CO}_2$ 25.25	25.82
$(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	524	100.00	100.71	100.00		25.34

PLATE erhielt Analysenergebnisse, die mehr auf c) [oder auf  $\gamma$ ] deuten.

c) Sauer (?). — Nach b,  $\delta$ ). [Einzelheiten nicht angegeben.] — Gef. im Mittel 10.59%  $\text{NH}_3$ , 56.33  $\text{UO}_3$ , 25.88  $\text{CO}_2$  (ber. 10.06, 58.6, 26.03). PLATE bei KRAUT (ds. Handb., 6. Aufl. II. 2. 411). — Vgl. a. b,  $\gamma$ ] und b,  $\delta$ ).

C. Ammoniumuranylacetat.  $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . a) Wasserfrei. — Aus der gemischten Lsg. von 1:1 Mol. der Einzelsalze. Tetragonal.  $a:c = 1:1.4124$ . Kombination von  $m\{110\}$  mit  $o\{111\}$ ,  $k\{113\}$ ,  $e\{102\}$ .  $(111):(110) = 26^\circ 35'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 78^\circ 26'$ ;  $(113):(110) = 56^\circ 20'$ ;  $(113):(1\bar{1}3) = 46^\circ 10'$ ;  $(102):(012) = 48^\circ 8'$ ;  $(102):(102) = 109^\circ 32'$ . Spaltbar nach a. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* 1884,

857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Damit identisch die Kristalle von  $\beta$ ). GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 79). — Lösungswärme (für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol.  $H_2O$  bei  $15^\circ$  bis  $20^\circ$  für 575 g im Mittel) — 3.8 Kal. ALOY (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898).

	RAMMELSBERG					
$NH_4$	18	3.85	3.77		3.83	
U	240	51.39		51.31	51.04	51.36
2O	32	6.85				
$3C_2H_3O_2$	177	37.91				
$(NH_4)(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$	467	100.00				

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$ .* — Die Angaben WERTHEIMS über diese Verb. sind fehlerhaft. RAMMELSBERG. — 1. Man fügt in h. Lsgg. zu  $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$  so lange  $(NH_4)_2CO_3$ , bis sich eine Verb. abzuscheiden beginnt, löst diese in Essigsäure, dampft ab und läßt erkalten. Ein Überschuß an Essigsäure oder  $(NH_4)C_2H_3O_2$  ist eher dienlich als schädlich. — 2. Man fällt sd. Lsg. von  $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$  durch  $(NH_4)_2CO_3$  vollständig, löst das  $U(OH)_4$  in h. Essigsäure und läßt erkalten. — Gelbe seidenglänzende dünne Nadeln. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 209). Kristalle wie  $\alpha$ ). RAMMELSBERG. Nur  $m\{110\}$  und  $o\{111\}$  beobachtet. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien* **1858**, 157); SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* **41**, (1860) 779).  $(111):(110) = 25^\circ 40'$ ; GRAILICH,  $26^\circ 6'$ . SCHRAUF. Spaltbar nach  $a\{100\}$ . Gelb, ohne deutlichen Pleochroismus, aber mit Absorption  $\omega > \varepsilon$ , grüne Fluoreszenz. GRAILICH. Brechungsindices  $\omega$  (und  $\varepsilon$ ) für B: 1.4754 (1.4877), D: 1.4808 (1.4933), E: 1.4862 (1.4987). SCHRAUF. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 78). Rötet Lackmus schwach. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. Ll. in W.; die Lsg. zers. sich nicht beim Kochen. — Gef. 55.14%  $UO_3$ , 29.62  $C_4H_6O_3$ , 10.38  $H_2O$  (ber. 55.28, 29.37, 10.36). WERTHEIM.

D. *Ammoniumuranoxalate*. D<sup>1</sup>. *Ammoniumuranooxalate*. a) *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung.* — Durch Fällen einer angesäuerten Lsg. von  $UCl_4$  mit Oxalsäure bei Ggw. von  $NH_4$ -Salzen. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 375; *J. B.* **1902**, 636; *C.-B.* **1902** II, 99).

b)  $(NH_4)U_2H(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$ . — Durch Fällen der Lsg. von  $(NH_4)_4U(C_2O_4)_4$  mit HCl. — Kristallinisches Pulver, u. Mk. einheitliche feine Prismen. Schnell getrocknet grauweiß. Wochenlang an Luft und Licht unverändert haltbar. Verrät durch sein Aussehen nicht den U-Gehalt. Beim Digerieren mit W., schneller beim Erwärmen mit verd. HCl, entstehen die grünen Würfel

von Uranooxalat. Konstitutionsformel:  $NH_4.OOC.COO.U(COO)_2$   
 $>(COO)_2$ . KOHLSCHÜTTER u. ROSSI  
 $HOOC.COO.U(COO)_2$   
 (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190); ROSSI (*Beitr. z. Kenntnis des vierwert. U, Dissert., München* **1902**, 50).

	KOHLSCHÜTTER u. ROSSI			
	Berechnet	Gefunden		
$NH_3$	1.62	1.53	1.87	
$UO_2$	50.14	50.53	50.01	49.74
$C_2O_3$	33.30	33.86	33.48	34.01

c)  $2(NH_4)UO(C_2O_4)_2 \cdot 7H_2O[?]$ . — Darst. und Aussehen wie beim K-Salz. Rossi.

d)  $(NH_4)_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$ . — Aus  $(NH_4)_4U(C_2O_4)_4 \cdot 7H_2O$  durch Zusatz von verd. HCl. — Graugrüne feine prismatische Nadeln. Rossi.

	Rossi		Berechnet		Rossi	
	Berechnet	Gefunden	d)	Berechnet	Gefunden	
c) $NH_4$	3.57	3.33	$NH_4$	3.28	3.35	
U	47.47	47.01	U	43.59	44.26	
C	9.51	9.34	C	10.92	11.01	

e)  $(\text{NH}_4)_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Man dampft die dunkelgrüne, an den Rändern rötliche Lsg. des frisch gefällten Uranhydroxyds in der h. Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4$  ab, reinigt durch Umkristallisieren möglichst von  $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4$  und trocknet über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Grüne Kristalle. — Gef. 11.02%  $\text{NH}_3$ , 37.65  $\text{UO}_2$ , 39.44  $\text{C}_2\text{O}_3$  (ber. 10.24, 40.96, 43.38). RAMMELSBURG.

$\beta$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie  $\gamma$ ) beim schnellen Eindunsten der Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ . — Rehbraun. Am Tageslicht braun bis olivengrün, bei Gaslicht dunkelgrün. Langgestreckte Prismen. Rossi. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.7307:1:0.7437$ ;  $\beta = 119^\circ 58'$ . Dünne prismatische Kristalle der Kombination  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *64^\circ 40'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = *65^\circ 35'$ ;  $(011):(110) = *49^\circ 52\frac{1}{2}'$ ;  $(011):(\bar{1}10) = 93^\circ 44'$ . Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $(010)$ ,  $57^\circ$  im spitzen Winkel  $\beta$  zur c-Achse geneigt. Pleochroismus: smaragdgrün-braun-hellgrünlichbraun. SLAVIK bei Rossi. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910*, III, 182). An der Luft bedeutend beständiger als  $\gamma$ ). Verwittert erst nach einigen Wochen. Ll. in W. Verhalten der wss. Lsg. wie bei  $\gamma$ ). Rossi.

$\gamma$ ) *Mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Durch Behandeln von überschüssigem  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$  mit gesättigter Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und Eindunsten der filtrierten Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Syrupkonsistenz. — Große dunkelgrüne Kristalle. Rossi. Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0.732:1:0.471$ .  $\alpha = 87^\circ 39\frac{1}{2}'$ ;  $\beta = 95^\circ 39'$ ;  $\gamma = 86^\circ 20'$ . Nach der a-Achse prismatisch ausgebildete Kristalle von  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\chi\{0\bar{1}1\}$ ,  $c\{001\}$  mit  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $d\{101\}$ .  $(110):(100) = *37^\circ 29'$ ;  $(1\bar{1}0):(100) = *34^\circ 4'$ ;  $(011):(110) = *72^\circ 21'$ ;  $(011):(1\bar{1}0) = *98^\circ 54'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = *52^\circ 6'$ ;  $(100):(010) = 91^\circ 34\frac{1}{2}'$ ;  $(100):(001) = 88^\circ 45'$ ;  $(010):(001) = 95^\circ 49\frac{1}{2}'$ ;  $(011):(010) = 66^\circ 56'$ ;  $(0\bar{1}1):(1\bar{1}0) = 69^\circ 20'$ ;  $(0\bar{1}1):(110) = 102^\circ 24'$ ;  $(101):(110) = 61^\circ 58'$ ;  $(101):(100) = 51^\circ 54'$ . Unvollkommen spaltbar nach b und q. Auslöschungsschiefe auf b etwa  $14^\circ$ , auf q etwa  $30^\circ$  zur a-Achse; sie ist jedesmal die Richtung der größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit und kleineren Absorption; gelbgrün in der a-Achse, senkrecht dazu dunkelgrün. SLAVIK bei Rossi. Vgl. a. GROTH. Verwittert im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  schon nach mehreren Stunden zu einem graugrünen Pulver, an der Luft erst nach einigen Tagen. Rossi; sehr schnell. SLAVIK bei Rossi. Ll. in W. Aus der Lsg. leicht unverändert wiederzugewinnen. Rossi.

$\beta$ ) Berechnet	Rossi Gefunden		$\gamma$ ) Berechnet	Rossi Gefunden	
	$\text{NH}_4$ 9.33	9.37		$\text{NH}_4$ 9.12	9.21
U 31.04	30.55	31.18	U 30.03	29.74	29.46
C 12.44	12.72	12.75	C 12.16	12.14	12.45

D<sup>2</sup>). *Ammoniumuranyloxalat*.  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , LIENAU). — Große gelbe durchsichtige monokline Kristalle. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 284); LIENAU (*Beitr. z. Kenntn. der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898*, 50).

	ROSENHEIM; LIENAU	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	10.00
$\text{UO}_2$	287.4	55.27
$2\text{C}_2\text{O}_3$	144	27.69
$2\text{H}_2\text{O}$	36	7.04

$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  519.4 100.00

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Die Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{C}_2\text{O}_4$  in w.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg., die reichlich erfolgt, wird abgedampft. PELIGOT. — Rhombisch bipyramidal;  $a:b:c = 0.5941:1:0.6686$ . Prismen von  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ , am Ende  $q\{011\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 61^\circ 26'$ ;  $(120):(010) = *40^\circ 5'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = *57^\circ 32'$ ;  $(110):(011) = 73^\circ 30'$ ;  $(120):(011) = 64^\circ 50'$ . DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 49).

RAMMELSBERG (*Handb. kryst. Chem., Berlin 1855*, 264) beobachtete noch  $\alpha\{331\}$  und  $u\{091\}$ , untergeordnet  $c\{001\}$ .  $(331):(001) = 75^\circ 43'$ ;  $(091):(010) = 9^\circ 26'$ . Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910*, III, 162). Gelbe durchsichtige Prismen. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 41).

		PELIGOT				
N + O	35.1					
UO <sub>3</sub>	53.5	52.5	53.3	52.7	51.5	53.7
C	8.8	8.5	8.7			
H	2.6	2.4	2.6			
$(NH_4)_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$		100.0				

E. *Hydroxylaminuranylacetat*. — Aus überschüssiger Essigsäure und  $(NH_4O)_2UO_4 \cdot 2NH_3$ . — Gelbe glasglänzende Prismen. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **15**, 75; *J. B.* **1897**, 899).

F. *Aminurانات*. — Durch Fällen von wss. Uranylнитrat-Lsgg. mit Aminen (Mono-, Di-, Trimethylamin, Mono-, Di-, Triäthylamin, Isobutylamin, Anilin, Toluidin) entstehen hellgelb bis orange gefärbte amorphe unl. gallertartige Ndd., deren Analysenzahlen [s. Orig.] von den ber. Werten ziemlich stark abweichen, mit Ausnahme von den für das Äthylaminurانات,  $(NH_3C_2H_5)_2U_2O_7$ , erhaltenen: Gef. 69.90 bzw. 70.17% U (ber. 70.17). CARSON u. NORTON (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 219).

#### IV. Uran, Kohlenstoff und Schwefel. A. *Uranrhodanide*. a) *Uranorhodanid*.

— Die hellgrüne Lsg. des Uranhydroxyds in HSCN gibt beim Verdunsten über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine dunkelgrüne Kristallmasse, die neben a) etwas b) und Uranuranioxyd, das beim Lösen in W. zurückbleibt, enthält. RAMMELSBERG (*Pogg.* **59**, (1843) 12).

b) *Uranylrhodanid*. — Ll. in Wasser. PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Schw.* **17**, (1816) 258; *Gilb.* **53**, (1816) 184). Unl. in Alkohol. BRANDES.

B. *Uranosulfatoxalate*. a)  $U(SO_4)(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ . — 1. 3 g Uranooxalat werden mit 20 bis 30 cem verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einige Zeit gekocht. — 2. Durch Stehen einer stark HCl-sauren Lsg. von Uranooxalat mit einem geringen Überschuf von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Nach (1) kristallinisch, u. Mk. verschobene rektanguläre Täfelchen; nach (2) schöne dunkle kiefergrüne tafelige Prismen, zu kugeligen Aggregaten ineinander geschoben. Die beständigste von ähnlichen Uranooxalo-Komplex-Verbb. Unl. und unzers. durch W. und verd. Säuren. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **34**, 3619; *C.-B.* **1901** II, 1260); ROSSI (a. a. O., 53).

b)  $U_2(SO_4)(C_2O_4)_3 \cdot 12H_2O$ . — Man löst 5 g Uranooxalat in 75 cem h. starker HCl und kühlt ab. Zu der Lsg. läßt man aus einem Tropftrichter verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter beständigem Umschütteln tropfenweise bis zu bleibender Trübung zufließen, wozu etwa 20 cem verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erforderlich sind, läßt kurze Zeit stehen und trocknet den Nd. an der Luft. Ist durch Behandeln von V, B) mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht darstellbar. — Graugrünes Pulver; u. Mk. feine kurze Nadelchen. Durch W. geht H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Lsg., Oxalsäure und Uran bleiben quantitativ im Rückstand. Mit mehr verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht a). KOHLSCHÜTTER.

	Berechnet			Berechnet	
	VON KOHLSCHÜTTER	KOHLSCHÜTTER	ROSSI	KOHLSCHÜTTER	KOHLSCHÜTTER
	a)	Gefunden		b)	Gefunden
U	50.21	49.87	49.68	45.45	45.05
S	6.69	6.80	6.74	3.03	3.27
C	5.02	4.75	4.64	6.81	6.64

V. Uran, Kohlenstoff und Halogene. A. *Ammoniumoxalat-Uranofluorid*.  $2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot UF_4 \cdot 4H_2O$ . — UF<sub>4</sub> löst sich bei schwachem Erwärmen in wss.  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Die dunkelgrüne, violett fluorescierende Fl. scheidet beim Verdampfen Kristalle ab. — Die Lsg. ist bei einem Überschuf von  $(NH_4)_2C_2O_4$

beständig, wird aber durch  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NaOH}$  zersetzt. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 1247; *C.-B.* **1904** I, 1130).

B. *Uranochlorooxalat*.  $\text{U}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — 5 g Uranooxalat werden mit 60 ccm starker  $\text{HCl}$  übergossen und schwach erwärmt. Nach kurzer Zeit entsteht eine dunkelgrüne klare Lsg., die man im Kölbchen erkalten läßt und dann unter eine Glasglocke über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bringt. Man saugt nach 1 bis 2 Tagen die Fl. vom Ausgeschiedenen ab, preßt ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet an der Luft. Bisweilen erstarrt die Lsg. schon im Kölbchen zu einem grauen Brei, der durch eine geringe Menge starker  $\text{HCl}$  und Erwärmen zu lösen ist. Der gesamte Urangehalt ist niemals in dieser Form zu gewinnen. — Weiße silberglänzende wawellitartige Aggregate feiner zu Büscheln vereinigtger Nadelchen; mitunter zusammenhängendes Netz kleiner Kugeln. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  Austritt von W. unter Rosafärbung; dann beginnt  $\text{HCl}$  zu entweichen. Zerfällt mit W. quantitativ unter Abspaltung von  $\text{HCl}$ . Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt eine Lsg., die beim Einengen dunkelgrüne Kristalle von Uransulfat abscheidet. — Gef. 46.55% U, 7.19 Cl, 7.23 C (ber. 46.56, 6.89, 6.98). KOHLSCHÜTTER.

VI. Uran, Kohlenstoff und Phosphor. *Ammoniumuranophosphatoxalat*.  $(\text{NH}_4)\text{UH}_3(\text{PO}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . — Durch Einw. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf  $(\text{NH}_4)_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ . — Blaugrüner Nd., nach längerem Stehen mikrokristallinisch. Beständig gegen W., auch beim Kochen. Löst sich beim vorsichtigen Behandeln mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in der Kälte zu einer smaragdgrünen Fl.; beim Erwärmen oder mit überschüssiger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. tritt Zers. ein. Rossi.

	Berechnet	Rossi Gefunden	
$\text{NH}_4$	3.35	3.29	4.03
U	44.48	44.30	44.24
P	11.51	11.28	11.46
C	4.46	4.80	4.52

VII. Verbindungen von Uransalzen mit organischen Stoffen. A. *Von Uranyl-nitrat*. Mit *Äthylendiaminchlorhydrat*.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot (\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. analog B). SCHÜCK (*Z. Kenntn. der Verbb. der Äthylendiamins, Dissert., Münster (Neuwied)* **1906**, 47). — Grünlichgelbe stark fluoreszierende vierseitige Säulen. F.  $215^\circ$  (unscharf). Wirkt stark auf die photographische Platte, während Chlorid und Sulfat keine Wrkg. zeigen. Hat ebenso wie das Sulfat geringe Wrkg. auf das Elektroskop. Becquerelstrahlung nicht vorhanden. SCHÜCK. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, 21; *C.-B.* **1906** II, 1049).

B. *Von Uranylsulfat*. Mit *Äthylendiaminchlorhydrat*.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Neutralisation von 1 Mol. Äthylendiamin mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Zufügen von 1 Mol. gelöstem  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ . SCHÜCK (a. a. O., 35, 47). — Hellgelbe kleine sechsheitige Kristalle. Zers. sich bei  $285^\circ$  ohne zu schmelzen. Swl. in k. W., fast unl. in abs. A. L. in Säuren nur in der Hitze. SCHÜCK; GROSSMANN u. SCHÜCK. [Vgl. a. A.]

A.)	Berechnet	SCHÜCK		B.)	Berechnet	SCHÜCK	
		Gefunden	Gefunden			Gefunden	Gefunden
$\text{UO}_2$	40.79	40.55	40.41	$\text{UO}_2$	42.23	42.58	42.42
N	14.40	14.93		$\text{SO}_4$	34.02	34.62	34.41
$\text{H}_2\text{O}$	6.156	5.812		$\text{H}_2\text{O}$	12.75	12.32	12.52

C. *Von Uranchloriden*. C<sup>1</sup>. *Von Uranochlorid*. a) *Mit Pyridin*.  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{UCl}_4$ . — Man läßt Pyridin durch das Rohr eines Rückflußkühlers zu 100 ccm einer h. alkoh. mit  $\text{HCl}$  gesättigten Lsg. von 5 g  $\text{UCl}_4$  tropfen. Die Lsg. muß stark sauer bleiben. Voluminöser Nd., der sich zum Teil

wieder löst. Das Filtrat läßt man in einem Kristallisierschälchen im Exsikkator erkalten. Die bläulich-grüne, fein kristallinische Verb. saugt man ab, wäscht mit A. wiederholt, preßt auf Ton ab und bewahrt im Wägerohr auf. — Gef. 4.61% N, 38.83 U, 34.71 Cl (ber. 4.58, 39.02, 34.81). LOEBEL (*Über Halogenverb. des U, Dissert., Berlin 1907*).

b) *Mit Chinolin.* α) *Zweifelhafte Verbindung.* — Uranchlorid [wohl  $UCl_4$ ] gibt mit Chinolinchlorhydrat ein schönes Doppelsalz, das dem  $(NH_4)_2U_2O_7$  analog zusammengesetzt zu sein scheint. GR. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 1855, 400; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 317).

β)  $UCl_4 \cdot C_9H_7N$ . — Beim Eintragen von Chinolin in die Lsg. von  $UCl_4$  in Aceton. — Gelber schwerer voluminöser Nd. Aus sd. abs. A., in dem es zwl. ist, kleine gelbe Kristalle. — Gef. 2.87 bzw. 2.79% N (ber. 2.75). RENZ (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 100).

γ)  $2C_9H_7N \cdot HCl \cdot UCl_4$ . — Entsteht analog α). — Hellgrün, fein kristallinisch. LOEBEL.

	Berechnet	LOEBEL Gefunden	
N	3.94	4.01	
U	33.54	32.84	33.63
Cl	29.91	28.07	28.16

C<sup>2</sup>. *Von Uranylchlorid.* a) *Mit Äthyläther (Kristalläther).*  $UO_2Cl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ . — Durch Lösen von  $UO_2Cl_2$  in reinem, wiederholt über Na dest. Ae., Verdunsten des Ae. im warmen trockenen Luftstrom, über konz.  $H_2SO_4$  oder in der Luftleere. — Schwefelgelbe warzenförmig gruppierte Kristallnadelchen. Leicht schmelzbar und ungemein zerfließlich. REGELSBERGER (*Über einige ammoniakalische Verb. des U, Dissert., Würzburg 1883*, 16).

	REGELSBERGER	
$UO_2$	55.40	55.29
Cl	14.46	14.24
$C_4H_{10}O$	30.14	
$UO_2Cl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$	100.00	

b) *Mit Alkylaminchlorhydraten.* α)  $2N(CH_3)_3 \cdot HCl \cdot UO_2Cl_2$ . — Aus  $N(CH_3)_3 \cdot HCl$  und  $UO_2Cl_2$ . — Gelbgrün, undeutlich kristallisierend, sehr zerfließlich. — Gef. 51.14%  $UO_2$  (ber. 50.89). RIMBACH (*Ber.* 37, 461; *C.-B.* 1904 I, 860).

β)  $2N(CH_3)_4Cl \cdot UO_2Cl_2$ . — Leicht aus den Komponenten in dem der Formel entsprechenden Verhältnis. — Grünlichgelbe gut ausgebildete kräftig fluoreszierende Kristalle. Nach SACHS tetragonal. a:c = 1:0.9057. Beobachtete Formen: c{001}, o{111}, m{100}. (111):(111) = \*67°45'; (111):(111) = 75°58'. Vorzüglich spaltbar nach o. Glas- bis fettglänzend. Wenig zerfließlich. Beim Behandeln mit W.:

t	In 100 T. Lsg. gef.				UO:Cl in der Lsg.
	$UO_2$	$Cl_2$	$2N(CH_3)_4Cl \cdot UO_2Cl_2$ aus der Analyse	$2N(CH_3)_4Cl \cdot UO_2Cl_2$ durch direktes Abdampfen	
29.8°	19.86	10.44	41.19	41.37	1:4.02
	19.84	10.45	41.17	—	—
80.7°	20.21	10.51	41.66	42.25	1:3.98
	20.27	10.55	41.81	—	—

RIMBACH; BÜRGER (*Beitr. z. Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn 1904*, 30).

γ)  $2N(C_2H_5)_4Cl.UO_2Cl_2$ . — Entsteht leicht analog β). — Wohl ausgebildete Kristalle. Nach SACHS tetragonal.  $a:c = 1:0.9094$ . Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $m\{100\}$ .  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 67^\circ 52'$ ;  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 75^\circ 44'$ . Vorzüglich spaltbar nach o. — Farbe, Glanz, Zerfließlichkeit und Habitus wie bei β). Bei gewöhnlicher wie bei höherer Temp. tritt mit W. keinerlei Zers. ein:

t	In 100 T. Lsg. gef.				UO <sub>2</sub> : Cl in der Lsg.
	UO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	$2N(C_2H_5)_4Cl.UO_2Cl_2$ aus der Analyse	durch direktes Abdampfen	
27.1°	15.04	7.80	37.15	37.66	1:3.97
	15.01	7.82	37.16	—	1:3.99
80.7°	15.11	7.81	37.30	37.80	1:3.96
	15.14	7.75	37.16	—	1:3.91

RIMBACH; BÜRGER.

	Berechnet β)	RIMBACH Gefunden	Berechnet γ)	RIMBACH Gefunden
UO <sub>2</sub>	48.35	48.28	40.31	40.16
Cl	25.26	25.16	21.08	20.90
(H <sub>2</sub> O				0.05)

c) Mit Äthylendiaminchlorhydrat.  $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl.UO_2Cl_2$ . — Darst. analog VII, B). SCHÜCK (a. a. O., 42). — Gelbe prismatische Kristalle. F. 219° (unscharf). SCHÜCK; GROSSMANN u. SCHÜCK.

	Berechnet	SCHÜCK Gefunden
U	49.86	50.12
Cl	29.64	29.81
H <sub>2</sub> O	7.525	7.274

d) Mit Chinolinchlorhydrat.  $2C_9H_7N.HCl.UO_2Cl_2$ . — Aus verd. Lsgg. von  $(NH_4)_2(UO_2)Cl_4$  und  $C_9H_7N.HCl$  in schönen gelben Prismen. Man trocknet bei 110°. — Gef. 31.87% C, 2.77 H, 20.97 Cl (ber. 32.05, 2.37, 21.07). GR. WILLIAMS (Chem. Gaz. 1856, 261, 283; J. prakt. Chem. 69, (1856) 355).

C<sup>3</sup>. Von Uranylchlorid-Ammoniak. Mit Äthyläther (Kristalläther). a)  $UO_2Cl_2.2NH_3.C_4H_{10}O$ . — Durch Einleiten von trockenem NH<sub>3</sub> in die äth. Lsg. von UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis kein Ae.-Geruch mehr wahrnehmbar ist. — Vollkommen luftbeständig. Beim Erwärmen auf etwa 100° im trockenen Luftstrom Abgabe von NH<sub>4</sub>Cl. Durch Glühen in H bzw. NH<sub>3</sub> B. von UO<sub>2</sub>, das keine Spur N enthält. W. zersetzt. REGELBERGER (a. a. O., 20).

	REGELBERGER		
UO <sub>2</sub>	60.31	60.47	59.22
Cl	15.74	15.73	15.91
NH <sub>3</sub>	7.54	7.03	7.35
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	16.41		7.61
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .2NH <sub>3</sub> .C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	100.00		

b)  $UO_2Cl_2.3NH_3.C_4H_{10}O$ . — Durch Überleiten von trockenem NH<sub>3</sub> über a) bis zur Gewichtskonstanz. — Beständig. Eigenschaften wie bei a). REGELBERGER (a. a. O., 25).

		REGELSEBERGER	
UO <sub>2</sub>	58.12	57.24	57.92
Cl	15.17	16.39	15.32
NH <sub>3</sub>	10.90	10.88	10.84
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	15.81		
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .3NH <sub>3</sub> .C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O		100.00	

D. *Von Uranylchlorid. Mit Pyridinbromhydrat.* 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HBr.UO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. — Aus UO<sub>3</sub>[UO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O?] (nach MALAGUTTI dargestellt [S. 1071]), in alkoh. HBr-Lsg. wie bei Verb. C<sup>1</sup>, a) [S. 1145]. — Gelbe Kristalle. LOEBEL.

Uranylacetat gibt mit Chinolin keine Verb. BORSEBACH (Ber. 23, (1890) 431).

E. *Von Uranylrhodanid.* a) *Mit Pyridinrhodanhydrat.* 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN, (UO<sub>2</sub>)(SCN)<sub>2</sub>. — Durch Einw. von Pyridin auf eine Lsg. von UO<sub>3</sub> in wss. HSCN, Ausschütteln der gelben Lsg. mit Äthylacetat, Trocknen mit CaCl<sub>2</sub>, Einengen, Auswaschen mit Ae. — Gelb, kristallinisch. L. in W. Die wss. Lsg. zersetzt sich leicht. LOEBEL.

		LOEBEL				LOEBEL	
D.)	Berechnet	Gefunden		E.)	Berechnet	Gefunden	
N	3.70	3.61		N	12.7	12.8	
U	32.00	31.07		U	36.2	37.14	36.82
Br	42.70	42.93	42.85	SCN	35.3	35.44	34.43

b) *Mit Chinolinrhodanhydrat.* — Konnte nicht dargestellt werden. LOEBEL.

### Uran und Kalium.

Übersicht: I. Uran, Kalium und Sauerstoff, S. 1148. — II. Uran, Kalium und Stickstoff, S. 1150. — III. Uran, Kalium und Schwefel, auch Selen, S. 1152. — IV. Uran, Kalium und Halogene. A. Uran, Kalium und Fluor, S. 1157. B. Uran, Kalium und Chlor, S. 1159. C. Uran, Kalium und Brom, S. 1161. — V. Uran, Kalium und Phosphor, S. 1162. — VI. Uran, Kalium und Kohlenstoff, S. 1163.

I. **Uran, Kalium und Sauerstoff.** A. *Kaliumuranate.* a) K<sub>2</sub>O.6UO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O. *Kaliumhexauranat.* α) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man erhitzt ein Gemenge von KCl mit (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>, das überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, unter einer Decke von KCl über dem Gebläse, bis viel KCl verdampft ist, läßt die Schmelze langsam erkalten, kocht sie mit W. aus und trocknet den Rückstand in der Luftleere. — Gelbes Pulver, das aus roten, in der Schmelze sichtbaren Pünktchen durch Wasseraufnahme entstanden ist. Anscheinend rhombische Prismen. Sehr hygroskopisch. Verliert bei 300° bis 400° H<sub>2</sub>O völlig und wird ziegelrot; bei Weißglut dunkelsilbergrau, wobei das UO<sub>3</sub> in U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> überzugehen scheint, unter Verlust von 2.61% O (ber. 2.63). DRENCKMANN (Z. ges. Naturw. 17, (1861) 134).

β) *Mit 10 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch mehrstündiges Kochen einer 1%ig. Lsg. von K(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O am Rückflußkühler. — Gelbes Pulver; u. Mk. einheitlich aussehende Kristalle, in kleineren Stücken rundlich, in größeren sechsseitig mit zierlichen Zeichnungen auf der Oberfläche. Bei 110° entweichen 5 Mol. H<sub>2</sub>O, die übrigen über 300° bis zur ganz schwachen Rotglut. Fast unl. in k. und h. W., ll. in h. Essigsäure, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>. Unl. in KOH, A. und Äther. ZEHENTER (Monatsh. 21, (1900) 235).

		DRENCKMANN		Berechnet		ZEHENTER	
		(Mittel)		β)		Gefunden	
α)				K	3.92	3.81	3.98
	K <sub>2</sub> O	94.3	4.89		4.61		
	6UO <sub>3</sub>	1728	89.52	U	71.87	71.22	71.83
	6H <sub>2</sub> O	108	5.59		5.45		
	K <sub>2</sub> O.6UO <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1930.3	100.00	H <sub>2</sub> O	9.01	8.60	9.39

b)  $K_2O, 4UO_3, 5H_2O$ . *Kaliumtetrauranat*. — Durch Abdampfen einer wss. Lsg. von Kaliumuranylacetat unter häufigerem Zusatz von W., bis dieses nicht mehr sauer reagiert. — Gelbes Pulver; u. Mk. ähnlich wie a,  $\beta$ ). Auch sonst ähnliche Eigenschaften. Bei  $110^0$  entweichen  $2.58\%$  (ber. für 2 Mol.  $2.70\%$ )  $H_2O$ , der Rest erst bei schwacher Rotglut. Beim Erhitzen über dem Gebläse viel beständiger als a,  $\beta$ ). Erst nach langem Glühen teilweise Grünfärbung, während der größere Teil in der Hitze rot, nach dem Erkalten wieder gelb ist. ZEHENTER.

	Berechnet	ZEHENTER Gefunden	
K	5.87	5.47	6.05
U	71.80	71.66	71.79
$H_2O$	6.75	7.65	7.03

c)  $K_2O, 2UO_3$ . *Bzw.  $K_2U_2O_7$ . Kaliumdiuranat*.  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — 1. Man fällt Uranylsalze mit überschüssigem KOH und glüht das hellpomeranzgelbe Pulver. ARFVEDSON. — 2. Beim Schmelzen von  $UO_3$  mit überschüssigem  $K_2CO_3$  und Ausziehen des letzteren mit Wasser. BERZELIUS. — 3. Bleibt beim Glühen des Kaliumuranylkarbonats und Ausziehen mit Wasser. BERZELIUS. — 4. Beim Glühen des Kaliumuranylacetats an der Luft. WERTHEIM. — 5. Man führt 10 g nach PELIGOT (*Ann.* **43**, (1842) 255) gereinigtes Uranylнитrat durch wiederholtes Abdampfen mit HCl in Uranylchlorid über, mengt mit 4 g KCl und 16 g  $NH_4Cl$ , löst in W., dampft die Lsg. zur Trockene, verjagt  $NH_4Cl$ , glüht den Rückstand zuerst gelinde im Porzellantiegel, dann im Pt-Gefäß über dem Gebläse so stark, daß er unter lebhaftem Verdampfen von KCl schmilzt (in dieser Schmelze ist ein Zwischenprodukt zwischen den ursprünglichen Salzen und  $K_2U_2O_7$ ), schm. unter stetem Umrühren mit einem Platinspatel über dem Gebläse weiter, bis die M. nach dem Erkalten feurig orange gelb ist, und sich diese Farbe durch weiteres Glühen nicht mehr verändert, wäscht mit k. W., trocknet den Rückstand bei  $100^0$  und glüht gelinde im Platintiegel. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290). — 6. Wie das Na-Salz. LANCIEN (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908** I, 1763). — Nach (1) gelbrot, ARFVEDSON; nach (3) ziegelrot. BERZELIUS. Nach (5) orangegelbes glänzendes Pulver. (Wahrscheinlich rhombisch; isomorph mit  $Na_2U_2O_7$  und  $Li_2UO_4$ . HAUSHOFER). Färbt sich beim Erhitzen dunkelblutrot, ähnlich den Chromaten, und nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Zeigt selbst bei Weißglut nur minimale Zersetzung. ZIMMERMANN. H reduziert in der Glühhitze nur einen Teil des  $UO_3$  und bildet ein Gemenge von  $U_3O_8$  mit einem Kaliumuranat von größerem Kaliumgehalt. BERZELIUS. Wird bei der Reduktion mit H violett-schwarz ohne Änderung der Kristallform. Unl. in W., ll. in Säuren, selbst in verd. Essigsäure. ZIMMERMANN. Unl. in W., ll. in verd.  $HNO_3$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1903**, 709; *C.-B.* **1903** II, 824). [Vgl. a. bei IV, A<sup>3</sup>, d) (S. 1159).]

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$* . — Wird der nach (1) bei  $\alpha$ ) fallende Nd. bei  $100^0$  getrocknet, so enthält er 3 Mol.  $H_2O$ . PATERA (*J. prakt. Chem.* **51**, 125; *J.-B.* **1850**, 313).

$\gamma$ ) *Mit 6 Mol.  $H_2O$* . — Der nach (1) unter  $\alpha$ ) fallende Nd. nach dem Trocknen an der Luft. STOLBA (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 74).

Berechnet von								
$\alpha$ )	ZIMMERMANN	BERZELIUS	WERTHEIM	ZIMMERMANN	$\gamma$ )	STOLBA		
$K_2O$	14.05	12.8	13.99	14.05	13.91	$K_2O$	12.12	11.66
$UO_3$	85.95	86.8	85.73	86.05	86.08	$UO_3$	74.01	75.38
						$H_2O$	13.87	12.40
						$(CO_2)$		0.50
$K_2O, 2UO_3$	100.00	99.6	99.72	100.10	99.99	$K_2O, 2UO_3, 6H_2O$	100.00	99.94

d)  $K_2O, UO_3$ . *Bzw.  $K_2UO_4$ . Normales Kaliumuranat.* — 1. Wie  $Na_2UO_4$  [s. dieses]. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990). — 2. Aus Uranylphosphat und  $K_2SO_4$  bei einer Temp., die zwischen der Bildungs-Temp. von  $K(UO_2)PO_4$  und der des  $UO_3$  liegt; daher oft mit einem dieser beiden verunreinigt, von denen es aber dank seiner kristallinischen Struktur leicht mechanisch (durch Durchsieben) zu trennen ist. Bei stärkerem Erhitzen erhält man ein Gemenge von  $UO_3$  und  $K_2UO_4$  in kubischen Kristallen mit glänzenden Flächen. GRANDEAU (*Compt. rend.* **95**, (1882) 921; **100**, (1885) 1134; *Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 224). — 3. Durch Erhitzen von  $UO_3$  mit  $KClO_3$  unter Freiwerden von Chlor. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* **10**, 246; *J. B.* **1895**, 472). — Orangegelbe pseudohexagonale Blättchen. GRANDEAU. Rhombisch. Negative Doppelbrechung.  $2E =$  etwa  $110^\circ$ . Starke Dispersion.  $\rho > \nu$ . DES CLOIZEAUX bei GRANDEAU.

		GRANDEAU	
$K_2O$	24.70	24.65	24.56
$UO_3$	75.30	75.33	75.29
$K_2O, UO_3$	100.00	99.98	99.85

B. *Kaliumperuranate.* a)  $K_2UO_5$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Durch Schmelzen eines Gemisches von  $UO_2Cl_2$  und  $K_2O$  bei Luftzutritt. — Rot. Geht beim Erhitzen unter Verlust von O in  $K_2UO_4$  über. — Gef. 23.48 bzw. 23.55%  $K_2O$  (ber. 23.70). OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *Compt. rend.* **148**, 1769; *C.-B.* **1909** I, 1970; II, 503).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$ .* — Man fällt  $(UO_2)(NO_3)_2$ -Lsg. vollständig durch  $H_2O_2$ , versetzt die Suspension des Nd. mit etwas A. und gibt unter Umrühren karbonatfreies KOH hinzu. Es entsteht zunächst ein reichlicher Nd., der allmählich wieder verschwindet. Auf dem Boden des Gefäßes bleibt schließlich eine rote M., die fest an den Gefäßwänden haftet. Sie wird durch Waschen mit reinem Methylalkohol kristallinisch. — Rote Kristallmasse. Verliert bei gewöhnlicher Temp. langsam O. Bei  $100^\circ$  schnelle und vollständige Zers. Durch W. Zers. unter B. von unl. Uranat. Mit HCl Entw. von Cl, mit verd.  $HNO_3$  B. von Uranperoxyd ohne Gasentwicklung. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 292; *C.-B.* **1903** I, 1251).

		ALOY	
K	17.25	17.33	17.35
$UO_3$	63.72	63.58	63.70
O, akt.	7.08	6.87	6.95
$3H_2O$	11.95	12.00	12.11
$K_2UO_5, 3H_2O$	100.00	99.78	100.11

b)  $2K_2O, UO_6, 10H_2O$ . — Durch Behandeln der Lsg. von  $(UO_2)(NO_3)_2$  mit überschüssigem wss. KOH und  $H_2O_2$  (3 Mol. auf 1 At. U) und Fällen der Lsg. mit A. Man preßt ab. — Gelber oder orangefarbener Nd., weit unbeständiger als das  $NH_4$ - oder Na-Salz. Zers. sich schnell beim Erhitzen unter Verlust von O und  $H_2O$ . Zieht aus der Luft schnell  $CO_2$  an und gibt O ab. Auch unter der Mutterlauge zers. es sich schnell; daher ist es sofort davon zu trennen und unmittelbar nach der Bereitung zu analysieren. — Gef. (Mittel) 41.29%  $UO_3$ , 6.80 akt. O (ber. 40.88, 6.81). FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 134).

II. *Uran, Kalium und Stickstoff. Kaliumuranylнитrat.  $K(UO_2)(NO_3)_3$ .* — 1. Aus der Lsg. der beiden Nitrate in mol. Mengen in konz.  $HNO_3$  (D. 1.4) oder mit einem Überschuß von  $KNO_3$  und Verdunstenlassen über  $H_2SO_4$  und KOH. R. J. MEYER u. F. WENDEL (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154). — 2. Durch Lösen von  $K_2U_2O_7$  in einem großen Überschuß von  $HNO_3$ . Wird nur die eben genügende Menge  $HNO_3$  angewendet, so scheiden sich beim Verdunsten die Einzel-

salze getrennt aus. Ferner [vgl. die Tabelle unten] bei höherer Temp. (etwa 80°) durch einfaches Eindunsten der neutralen Lsg. von je 1 Mol. der Einzelsalze; bei niederer Temp. durch Eintragen der Komponenten im Verhältnis 1:1 Mol. in eine je nach der Temp. wie die unten angeführten Lsgg. zusammengesetzte Fl., endlich auch durch Auflösen von je 1 Mol. der Komponenten in starker HNO<sub>3</sub> (Minimalkonz. 26%) und Verdunstenlassen. RIMBACH (*Ber.* 37, 461; *C.-B.* 1904 I, 860); BÜRGER (*Beitr. zur Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn* 1904, 34). — Gut kristallisierend. MEYER u. WENDEL. Dimorph. Rhombisch bipyramidal. α) Gemessen an einem Präparat von RIMBACH: a : b : c = 0.7015 : 1 : 1.1560. Kombination von c{001}, b{010}, o{111}. (111) : (11̄1) = \*61°54'; (111) : (11̄1) = \*52°50'; (111) : (1̄11) = 94°18'. Ebene der optischen Achsen {010}. Erste Mittellinie ist die a-Achse. 2H (in Öl, dessen n = 1.5033) = 44°34' für Na-Licht. A. SACHS (*Z. Kryst.* 38, (1904) 497). β) Gemessen an einem Präparat von MEYER u. WENDEL: a : b : c = 0.8541 : 1 : 0.6792. Dick tafelige Kombination von vorherrschend c{001} und m{110}, mit untergeordnet b{010}, a{100}, s{102}, o{111}. (110) : (110) = \*81°0'; (102) : (001) = \*21°41'; (111) : (001) = 44°47½'; (111) : (111) = 63°0'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach b. Ebene der optischen Achsen {001}, Erste Mittellinie ist die a-Achse. STEINMETZ u. SYKES (*Privatmitteilung*) bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 150). Sehr lebhaftes Fluoreszenz von gelb nach blaugrün im auffallenden Licht, besonders in der Mutterlauge oder nach dem Befeuchten mit konz. HNO<sub>3</sub>; viel intensiver als beim Uranylнитрат. MEYER u. WENDEL. Grünlichgelb. Recht hygroskopisch, zerfließlich. RIMBACH; BÜRGER. Zerfällt in wss. Lsg. in die Komponenten. MEYER u. WENDEL. Beim Rühren mit W. bei verschiedenen Temp. liefert die Verb. + KNO<sub>3</sub> folgende Lsgg. [vgl. a. K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (S. 1161)]:

t	In 100 T. Lsg.					In der Lsg. K : UO <sub>2</sub> : NO <sub>3</sub>
	K	UO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	Gesamtsalzmenge		
				aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	
0.5°	1.72	31.98				0.37 : 1 : 2.37
13.0°	2.74	33.40				0.57 : 1 : 2.57
25.0°	{ 4.05 3.98	{ 37.08 37.06	{ 23.49 23.46	64.46	65.18	{ 0.76 : 1 : 1.60 0.76 : 1 : 1.60
45.0°	5.16	42.18				0.84 : 1 : 2.84
59.0°	6.03	41.65				1.00 : 1 : 3.00
80.6°	{ 6.42 6.34	{ 43.72 43.70		{ 80.27 80.03	80.25	{ 1.02 : 1 : 3.02 1.01 : 1 : 3.01

Demnach tritt bei niederer Temp. Zers. dahin ein, daß sich im Bodenkörper neben unzers. Doppelsalz KNO<sub>3</sub> abscheidet; die Lsg. selbst ist an (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> angereichert. Bei der Zers. bildet sich nicht Uransäure im Bodenkörper und geht nicht HNO<sub>3</sub> in die Lsg. Bei etwa 60° ist das Ende des Umwandlungsintervalles erreicht. Im Einklang hiermit läßt sich beim Eindampfen der wss. Lsg. der Einzelsalze auf dem sd. Wasserbade das Doppelsalz unverändert auskristallisieren. RIMBACH; BÜRGER.

Berechnet	MEYER u. WENDEL		K	7.88	7.94	RIMBACH	
	Gefunden	K				7.90	7.60
K	7.89	8.55	UO <sub>2</sub>	54.56	54.62	54.52	54.52
U*	48.10	47.59	NO <sub>3</sub>	37.56	36.45	37.81	
NO <sub>3</sub>	37.55	36.73	(H <sub>2</sub> O)		0.51	0.69	
			K(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100.00	99.52	100.92	

[\* Im Original steht irrtümlicher Weise UO<sub>2</sub>.]

III. Uran, Kalium und Schwefel, auch Selen. A. *Kaliumuranrot und verwandte Verbindungen.* — Vgl. a. Ammonium-, Natrium- und Baryumuranrot.

a) *Kaliumuranrot.* — In dem durch Kochen von Ammoniumuranrot [S. 1100] mit KOH erhaltenen roten Pulver fand PATERA (*J. prakt. Chem.* **51**, 124; *J. B.* **1850**, 313) 10.6% K, 65.57 U, 1.44 S, 7.5 H<sub>2</sub>O. Er betrachtet es als K<sub>2</sub>O, 2UO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O, in welchem  $\frac{1}{22}$  des O durch S ersetzt ist. Nach REMELÉ ist das Prod. nur ein Gemenge von durch KOH nicht angreifbarem reinen Uranrot und Kaliumuranat, das durch Einw. des KOH auf das dem Uranrot immer reichlich beigemischte Uranylhydrat entsteht. — Alkoh. Uranylnitrat-Lsg. liefert mit Kaliumsulfid [in alkoh. oder wss. Lsg.?] einen schön orangegelben durch Dekantieren mit verd. A. auswaschbaren Nd., wahrscheinlich ein Gemenge, das vielleicht Kaliumuranoxy-sulfid enthält. REMELÉ (*Pogg.* **124**, (1865) 158).

Das Uranrot ist eine Uranverb., welche noch S, eine zweite Base und etwas U in einer Form enthält, die bei Zers. durch Säuren Uranosalz bildet, wahrscheinlich also unzersetztes UO<sub>2</sub>S ist. Aus den Analysenzahlen I bis VI [s. unten] ergibt sich 2NH<sub>4</sub>:2K:3U:90:1S:1 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O, aus denen der Probe VII 2.28 K:2.95 U:9.6 O:1.2 S. Für das wasserfreie Uranrot läßt sich (unter Annahme seiner gänzlichen Reinheit von Beimengungen, wie unverändertem UO<sub>2</sub>S; allerdings nicht ganz sicher) die Formel aufstellen: K<sub>2</sub>U<sub>3</sub>O<sub>9</sub>S = KO,KS,2UO<sub>3</sub>,UO<sub>2</sub>. Die Zers. frisch gefällten Kaliumuranrots durch W. und seine leichte Rückbildung durch Zusatz einer Base läßt sich formulieren: KO,KS,UO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  UO<sub>2</sub>(OH)(SH) + 2KOH. — Durch Behandlung der Ammoniumuranrote (S. 1102) I und II mit kochendem wss. KOH und Trocknen der NH<sub>3</sub>-freien Prodd. werden Kaliumuranrot von folgenden Zus. erhalten:

	ZIMMERMANN							
	Patera	I	II	III	IV	V	VI	VII
K	10.6	8.78	8.41	9.71	8.97	9.896	9.91	10.03
U	65.57	70.36	70.23	68.696	69.03	69.72	70.27	70.71
O	14.89	15.59	15.24	13.84	14.61	15.10	14.82	15.39
S	1.44	2.83	1.74	3.29	2.40	3.68	3.34	3.87
H <sub>2</sub> O	7.5	2.44	4.37	4.28	3.98	1.61	1.66	

I und II bei 100° getrocknet; III und IV in der Wärme gebildetes Uranrot, bei 100° getrocknet; V und VI bei 120° getrocknet; VII bei 150° im Ölbad und H-Strom getrocknet. — Die Mengen K und NH<sub>4</sub>, welche sich vertreten, sind nahezu äquivalent: zu I) 4.12 g NH<sub>4</sub> würden entsprechen 8.95 K (gef. 8.78); zu II) 3.58 g NH<sub>4</sub> würden entsprechen 7.78 K (gef. 8.41). ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1886) 204).

Die Reduktion von Uransäure durch H<sub>2</sub>S kann bei Ggw. von Alkali verhindert werden, wenn die Einw. in überschüssiger Uranylsulfat- oder -nitrat-Lsg. stattfindet. Dann entsteht eine orangegelbe Verb. [vgl. b)], die für sich beim Behandeln mit Alkali eine blutrote Substanz, das eigentliche Uranrot, liefert. — Darst.: 100 ccm einer Lsg. von 50 g krist. Uranyl nitrat in 1 l W. werden in einer Saugflasche unter Umschütteln mit 140 ccm KOH (11 g in 1 l W.) versetzt, ein kräftiger Strom H<sub>2</sub>S eingeleitet, bis die ausgefällte orangegelbe Verb. sich zu Boden gesetzt hat, dann kräftig Luft durchgeleitet, und der abgesaugte feuchte Kuchen in einem Becherglas in W. verteilt und mit einer Lsg. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Umrühren erwärmt. Das so erhaltene Uranrot wird nach dem Waschen mit W. noch warm abgesaugt, nochmals mit schwach alkal. W. gewaschen, auf Thon über KOH getrocknet und mehrmals mit A., CS<sub>2</sub> und Ae. gewaschen. — Die größeren Stücke ähneln KMnO<sub>4</sub> und geben zerrieben ein lebhaft karminrotes Pulver. Enthält die wesentlichen Bestandteile im Verh. 5K:5U:2S, das gesamte U als UO<sub>3</sub>. Für wasserhaltiges Prod. ber. ergibt sich die Zus. c). Von den 5 K-At. ist eins locker gebunden. Durch dessen Abspaltung entsteht die gelbe Verb. b). Letztere bildet infolge ihrer schwach sauren Natur die eigentliche Grundsubstanz des Uranrots. Ihr S wird beim Behandeln mit verd. HCl zur Hälfte als H<sub>2</sub>S, zur Hälfte als S abgespalten. Nach dieser Rk. ist ein Disulfidrest als ein Bestandteil des Uranrots und als Träger des

leicht beweglichen K-At. anzunehmen. In dem übrig bleibenden Rest  $2K_2O,5UO_3$  sind die 4 K-At. des doppelten Austausches beim Behandeln mit Erdalkalichloriden fähig, ohne daß der chemische Charakter der Verb. geändert wird. [Weiteres bei Bariumuranrot und im Original.] KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

b)  $2K_2O,5UO_3,H_2S_2$ . — 1. Man leitet durch eine Suspension von noch feuchtem Kaliumuranrot in W. einen Strom von  $CO_2$  (oder auch  $H_2S$ ). Erneuter Zusatz von KOH regeneriert die rote Farbe. — 2. Durch fortgesetztes Waschen des Uranrots mit W. Man trocknet (auch nach (1)) bei  $100^\circ$ . — Orange-gelb. Eigenschaften siehe unter a). — Gef. 8.70% K, 70.40 U, 3.92 S (ber. 9.20, 70.84, 3.78). KOHLSCHÜTTER.

c)  $2K_2O,KHS_2,5UO_3,5H_2O(?)$  — Konnte nicht wasserfrei erhalten werden. Die Analysenzahlen stimmen für U und K merkwürdig gut überein mit denen des Kaliumuranrots von PATERA [S. 1152]. Die Richtigkeit der S-Best. von PATERA wird bezweifelt. Es wird angenommen, daß auch er reines Kaliumuranrot unter Händen hatte. — Darst. und Eigenschaften bei a) und im Original. KOHLSCHÜTTER.

	Berechnet	KOHLSCHÜTTER		
		Gefunden		
K	10.70	10.03	10.50	10.22
U	65.86	65.54	65.48	65.24
S	3.51	3.60		3.67

B. *Kaliumuranylsulfite*. a)  $K_2(UO_2)_4(SO_3)_5$ . — Der amorphe aus Uranyl-nitrat-Lsg. mit saurer  $KHSO_3$ -Lsg. erhaltene Nd. [vgl. c)] wird abgesaugt und als feuchter Kuchen in einem bedecktem Becherglas mit zur Lsg. nicht hinreichender Menge  $SO_2$  unter wiederholtem Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (nach einiger Zeit beginnt der Bodenkörper der gelben Lsg. kristallinisch zu werden), bis ein Tropfen der aufgerührten Fl. sich auf einem Uhrglas nicht mehr milchig trübt, und u. Mk. eine einheitliche Kristallisation kleiner rautenförmiger Tafeln erscheint. Dann wird filtriert, mit alkoh.  $SO_2$  gewaschen, auf Thon und bei  $105^\circ$  getrocknet. Aus dem anfangs dunkelgelben Filtrat scheidet sich eine weitere kleine Menge desselben Körpers ab. Trocknet man nur auf Thon, auch in der Luftleere, so schwankt der Gehalt an  $H_2O$  sehr; er mag durchschnittlich 9 bis 10 Mol. betragen. U. Mk. in der Hauptsache kleine Täfelchen mit rhombischen Umriß und gerader Auslöschung nach einer der Kanten. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **311**, (1900) 1).

b)  $K_2(UO_2)_3(SO_3)_2$ . — 1. Man erwärmt das bei der Darst. von a) erhaltene viel  $SO_2$  enthaltende Filtrat auf dem Wasserbade, bis  $SO_2$  fast völlig vertrieben ist. — 2. Man bringt so viel einer etwa 10% ig. Uranyl-nitrat- und einer  $KHSO_3$ -Lsg. zusammen, daß auf 1 Mol.  $UO_3$  4 bis 6 Mol.  $KHSO_3$  kommen. Zunächst entsteht kein Nd.; bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die Fl. dunkelgelb, und, wenn der größte Teil des freien  $SO_2$  entwichen ist, scheidet sich langsam die Verb. als leicht abzulösende blättrige Kruste an den Gefäßwänden ab. Bei Ggw. von weniger  $KHSO_3$  entsteht durch die oxydierende Wrkg. der  $HNO_3$  häufig ein (ähnlich wie die Verb. b) gefärbtes) Uranylsulfat. Enthält lufttrocken wechselnde Mengen  $H_2O$ . Ist nach ein- bis zweitägigem Trocknen in der Luftleere wasserfrei. — Dunkelgelbe, äußerst feine, radialstrahlig angeordnete Nadelchen. Zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. KOHLSCHÜTTER. [Im Original stehen, wohl irrtümlich (vgl. die Analysenzahlen) 2 At. O weniger in der Formel. Dasselbe gilt für das  $NH_4$ -Salz auf S. 1102].

a) Berechnet	KOHLSCHÜTTER		b) Berechnet	KOHLSCHÜTTER			
	Gefunden			Gefunden			
K	4.98	5.29	7.18	7.00	7.94	7.38	6.82
U	61.30	61.80	66.30	66.01	66.63	66.64	65.89
S	10.22	10.18	5.89		6.60	5.88	5.92

c)  $K_2(UO_2)_2(SO_3)_3$ . — Die Darstellungsmethode entspricht vollständig der von SCHELLER für d) angegebenen. Auch die Eigenschaften stimmen im ganzen überein. Die Verb. bildet sich immer, wenn Alkalibisulfit und  $UO_3$  bei Ggw. von überschüssiger  $SO_2$  aufeinander einwirken. — 1. Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lsg. von  $(UO_2)SO_3 \cdot 4H_2O$  in viel  $SO_2$  wird  $KHSO_3$ -Lsg. gefügt. Die Fl. trübt sich augenblicklich. Beim Umrühren setzt sich ein kristallinischer Nd. zu Boden, der schnell abgesaugt, auf Thon gebracht und in der Luftleere über  $H_2SO_4$  getrocknet wird. — 2. Wird aus Uranylнитrat-Lsg. durch saure  $KHSO_3$ -Lsg. gefällt. — 3. Durch Einleiten von  $SO_2$  in eine Lsg. von  $K_2(UO_2)(SO_4)_2$  [s. unten]. — Gelbgrün, kristallinisch. [Verhalten gegen  $SO_2$  vgl. bei b.] Konstitution:  $KSO_3-UO_2-O-O-SO-O-UO_2-SO_3K$ . KOHLSCHÜTTER.

	Berechnet	KOHLSCHÜTTER		
		nach	(1)	(2)
K	9.05	9.12	10.05	10.20
U	55.68	55.02	54.96	54.90
S	11.14	11.46	11.64	10.94

d)  $K(UO_2)(OH)SO_3 \cdot xH_2O$ . — Konz. Lsg. von Uranylsulfit scheidet auf Zusatz einer stark sauren Lsg. von  $K_2SO_3$  sofort ein gelbes Pulver ab, das schnell zu filtrieren, zu pressen und neben konz.  $H_2SO_4$  zu trocknen ist. Enthält noch 1 bis 2 Mol.  $H_2O$ . SCHELLER. So entsteht lediglich das Uranylsulfit von GIRARD [7<sup>9</sup>], S. 1091]. LIENAU (*Beitr. z. Kenntn. der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898, 40*). — Scheint sich nicht in  $H_2O$ , sondern nur in wss. schwefliger Säure zu lösen. — Gef. (nach Abzug des  $H_2O$ ) 8.98% K, 58.81 U, 7.63 S (ber. 9.58, 58.81, 7.84). SCHELLER. [Vgl. a. das Ammoniumsulfat und c.) KOHLSCHÜTTER [s. unter c)] äußert Zweifel über diese auf die angenommene Formel gut stimmenden Analysen, da er trotz mehrfacher Änderung der Bedingungen nur Verbb. von der Zus. c) erhielt.

e)  $K_2(UO_2)(SO_3)_2$ . — Wie das  $NH_4$ -Salz [S. 1102]. — Größere Kristalle als dieses. Durchsichtige mkr. schräg abgeschnittene Prismen mit gerader Auslöschung. Beim Digerieren mit W. wird  $KHSO_3$  abgespalten, und es hinterbleibt b). — Gef. 15.32% K, 47.77 U, 12.65 S (ber. 15.30, 47.06, 12.55). KOHLSCHÜTTER.

C. Kaliumuransulfate. C<sup>1</sup>. Kaliumuranosulfat.  $K_2U(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ . α) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Aus den Lsgg. der Komponenten bei freiwilligem Verdunsten. — Grüne Kristallrinde. Entwickelt noch vor dem Glühen  $SO_3$  und  $SO_2$  unter höherer Oxydation des U. Wl. in Wasser. — Gef. 15.29%  $K_2O$ , 44.21  $UO_2$  (ber. 15.12, 43.56). RAMMELBERG.

β) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Durch Zusatz von  $K_2SO_4$  zur  $H_2SO_4$ -sauren Lsg. des Uranosulfats und Eindampfen. — Schilfgrüne silberglänzende sehr dünne Schuppen; u. Mk. Täfelchen mit scharfem hexagonalem Umriß. Wird schon von k. W. leicht zu weißem basischen Uranosulfat zers. — Gef. 13.14% K, 37.93 U, 15.53 S (ber. 12.43, 38.25, 15.30). KOHLSCHÜTTER (*Ber. 34*, (1901) 3691).

C<sup>2</sup>. Kaliumuranylsulfate. a)  $K_2(UO_2)(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Monokaliumuranylsulfat. — Wurde nach (4) auch als Trihydrat erhalten. OECHSNER DE CONINCK. — 1. Man verdampft ein Gemisch von wss.  $(UO_2)SO_4$  und  $K_2SO_4$  bis zur Kristallisation und reinigt das Salz durch Umkristallisieren. ARFVEDSON. Durch Zusammenbringen der Komponenten im richtigen Verhältnis und Verdunstenlassen in der Luftleere. RIMBACH; BÜRGER. — 2. Durch Lösen von b) in  $H_2SO_4$ . RIMBACH; BÜRGER. — 3. Man dampft ein Gemisch von 2 Mol.  $KHSO_4$  und 1 Mol.

Uranylnitrat mit konz.  $H_2SO_4$  bis zum völligen Vertreiben der  $HNO_3$  ab, löst den Rückstand in heißer konz.  $H_2SO_4$  und kühlt die Lsg. allmählich, zuletzt in einem Kältegemisch, ab. DRENCKMANN. — 4. Durch Zerreiben von Uranhydroxyd mit stark überschüssigem  $KHSO_4$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 50; *C.-B.* 1905 I, 1078). — Zitronengelbe Kristallkörner, ARFVEDSON, nicht Oktaeder, BERZELIUS; Kristallwarzen, PELIGOT, aus mkr. rhombischen Prismen, DRENCKMANN; luftbeständige Kristallrinden, EBELMEN; grünliche, luftbeständige, stark fluoreszierende Kristalle, zur Messung zu mangelhaft ausgebildet. RIMBACH; BÜRGER. D.<sup>19.1</sup><sub>4</sub> 3.363. SCHMIDT bei CLARKE (*Am. Chem. J.* 5, (1883) 240). Verliert beim Erhitzen sein  $H_2O$  (bei  $120^\circ$  vollständig, EBELMEN) und schmilzt völlig in der Rotglut; nach dem Erkalten erscheint es grünlichgelb, ist jedoch nur höchst wenig (gar nicht, EBELMEN) zers. und noch mit rein gelber Farbe in W. löslich. BERZELIUS. L. in 9 T. W. von  $22^\circ$ , in 5.1 T. sd. Wasser. EBELMEN. Beim Behandeln mit W.:

t	In 100 T. Lsg. Teile					In der Lsg. K : $UO_2$ : $SO_4$
	K	$UO_2$	$SO_4$	Gesamtsalzmenge		
				aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	
25°	1.496	5.215		10.38	10.73	1.99 : 1
	1.524	5.176		10.44		2.04 : 1
70.5°		11.65	8.15	23.13	24.73	1 : 1.98

Gegen W. ganz beständig; auch bei mehrfachem Umkristallisieren aus W. unverändert. RIMBACH; BÜRGER.  $NH_3$  oder  $(NH_4)_2S$  fallen aus der Lsg. Uransäure, die noch K enthält. EBELMEN. A. löst das Salz nicht, fällt es aus seiner wss. Lsg.; und entzieht der von ARFVEDSON untersuchten Verb. 20% des Uranyl-sulfats. BERZELIUS.

	EBELMEN	BERZELIUS		DRENCKMANN (Mittel)
		( $\alpha$ )	( $\beta$ )	
$K_2O$	94.3	16.32	16.64	15.83 14.60
$UO_3$	288	49.80	48.90	52.84 50.84
$2SO_3$	160	27.66	27.77	27.83 28.20
$2H_2O$	36	6.22	6.52	3.50 6.50
$K_2O, UO_3, 2SO_3, 2H_2O$	578.3	100.00	99.83	100.00 100.14

Das von BERZELIUS untersuchte Salz ( $\beta$ ) war aus stark saurer Fl. krist., so auch DRENCKMANN'S Salz. [Vgl. oben.] [Siehe ferner b)]. ARFVEDSON fand im entwässerten Salze 13.26%  $K_2O$ , 58.06  $UO_3$ , 28.68  $SO_3$ .

	RIMBACH			$(\tau)$
	$(\alpha)$	$(\beta)$	$(\gamma)$	
K	13.57	13.63	13.61	13.62
$UO_2$	46.88	46.98	46.58	46.87
$SO_4$	33.30	32.93	33.98	33.62
$H_2O$	6.25	6.42	7.08	6.88
$K_2(UO_2)(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	100.00	99.96	100.98	100.88

( $\tau$ ) mehrfach umkristallisiert. RIMBACH.

b)  $K_4(UO_2)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ . *Dikaliumuranylsulfat*. — Durch Lösen von  $(UO_2)SO_4$  und überschüssigem  $K_2SO_4$ , etwa im Mol.-Verhältnis 1 : 3, in h. W. und Auskristallisierenlassen in der Hitze. Aus der Mutterlauge krist. a). — Gegen W. durchaus nicht beständig, im Gegensatz zu a). Befindet sich (wie die Tabelle zeigt) in weiten Grenzen innerhalb des Umwandlungsintervalls [vgl.  $K_2(UO_2)Cl_4 \cdot 2H_2O$ ]. Verhalten von a) + b) gegen W.:

t	In 100 T. Lsg. Teile			In der Lsg. K : UO <sub>2</sub> : SO <sub>4</sub>	Zus. des Bodenkörpers in Mol.-%	
	K	UO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>		a)	b)
14.0°	4.19	0.85	5.71	35.75 : 1.00 : 18.88	29	71
50.0°	8.15	6.70	12.37	5.20 : 1.00 : 8.40	76	24
80.0°	8.54	14.29	15.53	4.13 : 1.00 : 3.06	12	88

Die Zers. verläuft so, daß sich die Lsg. an K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anreichert. Im Bodenkörper findet sich daher das Verhältnis K:UO<sub>2</sub> < 4. und der Bodenkörper ist ein Gemenge von b) und der im ganzen beobachteten Temp.-Intervalle gegen W. beständigen Verb. a). Mit steigender Temp. ist bei 80° das Ende des Umwandlungsintervalls nicht ganz, doch beinahe erreicht, und man hat das Gleichgewicht  $K_4(UO_2)(SO_4)_3 \rightleftharpoons K_2(UO_2)(SO_4)_2 + K_2SO_4$ , das sich mit steigender Temp. von rechts nach links, mit fallender umgekehrt verschiebt. Die Erscheinung entspricht völlig derjenigen bei den Cadmiumtetraselenaten. Aus der Existenz von b) und seiner mit W. eintretenden Zers. erklären sich vielleicht die Schwierigkeiten, die BERZELIUS und PELIGOT bei den Darstt. und Analysen von a) fanden. Zers. sich beim Umkristallisieren aus stark H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Lsgg. völlig unter Abscheidung von reinem a). RIMBACH (a. a. O.; *Ber.* 38, 1572; *C.-B.* 1905 I, 1554).

RIMBACH					
K	20.84		20.62	20.76	20.72
UO <sub>2</sub>	36.06	35.62	35.49	35.91	35.96
SO <sub>4</sub>	38.36	38.02	37.53	37.80	37.86
H <sub>2</sub> O	4.79	4.70	4.75	4.72	4.72
K <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O	100.05		98.39	99.19	99.26

D. *Kaliumuranylselenit*. K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Man trägt Kaliumuranat in erwärmte wss. SeO<sub>2</sub> ein, so lange es noch gelöst wird, engt ein und läßt kristallisieren (Analyse α). Bei Anwendung von sd. Lsg. von SeO<sub>2</sub> bleibt ein Rückstand (Analyse β), der ebenso zusammengesetzt ist wie die aus der schnell filtrierten Fl. sich abscheidenden Kristalle (Analyse γ). — Fahlgelbe Kristallkrusten. Völlig unl. in Wasser. SENDTNER (*Verbb. des Urans, Dissert., Erlangen 1877, 25*).

SENDTNER					
			(α)	(β)	(γ)
2K	278.3	12.96	11.50	10.43	
UO <sub>2</sub>	72	45.01	45.93	46.17	45.70
2SeO <sub>3</sub>	254	42.03	41.50	40.54	40.68
K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	604.3	100.00	98.93	97.14	

E. *Kaliumuranylselenat*. K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — 1. Eine konz., möglichst wenig freie Säure enthaltende Lsg. von UO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> wird mit K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> zusammengebracht, in W. gelöst und zur Kristallisation verdunstet. — 2. Am bequemsten durch so langes Eintragen von Kaliumuranat in etwas erwärmte H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, bis jenes sich nicht mehr löst, und geringes Konzentrieren. — Gelbe luftbeständige körnige Kruste. Ll. in h. W., weniger l. in kaltem. SENDTNER (a. a. O. u. *Ann.* 195, 327; *J. B.* 1879, 292).

SENDTNER (Mittel aus 3 Analysen)			
K	11.6		10.82
UO <sub>2</sub>	40.47		41.34
SeO <sub>4</sub>	42.64		42.22
H <sub>2</sub> O	5.4		
K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	100.11		

**IV. Uran, Kalium und Halogene. A. Uran, Kalium und Fluor. A<sup>1</sup>. Kaliumuranofluorid.**  $\text{KUF}_5$ . — Ameisensäure fällt Kaliumuranylfluorid-Lsg. unter gewöhnlichen Verhältnissen oder im Dunklen bei 120° nicht. Im direkten Sonnenlichte scheidet verd., mit Ameisensäure versetzte Kaliumuranylfluorid-Lsg. allmählich fast sämtliches U als Verb. A<sup>1</sup>) ab (gef. 76.8% vom ersteren Salze; ber. 77.27). Ähnlich wirkt Oxalsäure. Dabei entsteht zugleich Uranhydroxyd, das leicht durch Säuren zu trennen ist. — Bei 100° getrocknet: grünes unfühbares Pulver, dem  $\text{UFl}_4$  sehr ähnlich. Schm. auf Platinblech, entwickelt [durch die Feuchtigkeit der Luft]  $\text{HFl}$  und hinterläßt Kaliumuranat. Beim Erhitzen in einem einseitig geschlossenen Platinrohr entsteht  $\text{HFl}$  und in geschm.  $\text{KFl}$  eingebettetes  $\text{UO}_2$ . Gibt beim Schmelzen mit  $\text{NaOH}$  Uranooxyd. Beim Erhitzen in trockenem H schmilzt es, entwickelt  $\text{HFl}$  und hinterläßt eine innen grüne M., die aus  $\text{KFl}$ , unverändertem Salz und wahrscheinlich Uranosubfluorid [S. 1107] besteht. W. und verd. Säuren lösen nicht, konz.  $\text{HCl}$  schwierig, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt  $\text{HFl}$  und löst mit grüner Farbe.  $\text{NH}_3$  scheidet aus dieser Lsg. Uranhydroxyd ab; das Filtrat hinterläßt beim Verdampfen  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — Gef. 11.0% K, 63.4 U (ber. 10.45, 64.15). BOLTON (*Fluorine Compounds of Uranium, Berlin 1866*, 33; *J. B. 1866*, 212). [Vgl. a. bei  $\text{K}_3(\text{UO}_2)\text{Fl}_5$ .]

A<sup>2</sup>. **Kaliumfluorid mit  $\text{UOFl}_4$  (?).** a) *Allgemeines.* — Die Verb. b) konnten nicht erhalten werden. Die gerade nach dem Schmelzen erkaltete M. wird schön grün und gibt beim Auslaugen mit W. eine gelbe Lsg. unter Hinterlassung des unl. grünen  $\text{UFl}_4$ . Bei längerem Schmelzen jedoch verändert sich die grüne Farbe in hellgelb, und die Verb. löst sich dann in W. gänzlich; bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze orangegelb und enthält schließlich die kristallisierten Uranate, wie sie durch Einw. des  $\text{KFl}$  auf  $\text{U}_3\text{O}_8$  gewonnen werden. Die gelben durch Auslaugen der Schmelze mit W. erhaltenen Lsgg. geben beim Eindampfen die tetragonalen Kristalle des  $\text{K}_3(\text{UO}_2)\text{Fl}_5$ . Mit diesen ist auch b,  $\gamma$ ) identisch. Die Verb. b) sind in Wirklichkeit wohl nur die bereits bekannten  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{Fl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{Fl}_9$  und  $\text{K}_3(\text{UO}_2)\text{Fl}_5$ . SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 133).

b)  $\text{K}_4\text{UOFl}_8$ . a) *Wasserfrei.* — Verb.  $\gamma$ ) verliert beim Erhitzen ihr  $\text{H}_2\text{O}$ , schm. dann ohne Zers. zu einer gelben fl. M., die beim Erkalten orangegelb und undurchsichtig wird. — Wird in H bei Rotglut orange infolge einer oberflächlichen Veränderung und verliert etwa 1% an Gewicht. Viel weniger l. in  $\text{KFl}$  enthaltendem W. als in reinem. DITTE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 166; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 344).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Man löst  $\gamma$ ) in schwach saurem,  $\text{KFl}$  enthaltendem W. und läßt bei 50° bis 55° auskristallisieren. — Gelbe, völlig durchsichtige Kristalle. DITTE.

$\gamma$ ) *Mit 1½ und 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Durch Lösen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  in schm.  $\text{KHFl}_2$  entsteht nach dem Erkalten eine undurchsichtige gelbe M., die an w. W. reines  $\text{KFl}$  abgibt unter Zurücklassung eines gelben kristallinischen Pulvers, das, wenn der größte Teil des freien  $\text{KFl}$  aufgenommen ist, sich seinerseits löst. Die gelbe Fl. setzt beim Erkalten hellgelbe Kristalle ab, die je nach der Temp. der Kristallisation 1½ oder 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. — 2. Durch Lösen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  in überschüssiger w.  $\text{HFl}$ , Dekantieren vom ausgefällten  $\text{UO}_2\text{Fl}_2$ , Neutralisieren der klaren Fl. mit  $\text{KOH}$  und Einengen. Neben  $\text{KFl}$  scheiden sich schöne gelbe durchsichtige Kristalle mit 1½ oder 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab. — Gef. 39.14%  $\text{KFl}$ , 40.47 U, 2.74 O, 13.13  $\text{Fl}$ , 4.51  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für die Verb. mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  39.31, 40.60, 2.70, 12.83, 4.56). DITTE.

A<sup>3</sup>. **Kaliumuranylfluoride. Bzw. Kaliumfluoroxyuranate.** a)  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{Fl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Durch Hinzufügen von  $\text{KFl}$  zu Uranylnitrat-Lsg. in nicht zur B. eines Nd. hinreichender Menge. — 2. Durch Umkristallisieren von b) oder c) aus W., das etwas  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  enthält. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.918 : 1 : 0.978;  $\beta = 114^\circ 0'$ . Nur annähernd meßbare Kristalle von a{100}, r{101}, d{101}, b{010}, m{110}. (100) : (101) =  $31^\circ 50'$ ; (100) : (101̄) =  $64^\circ 13'$ ; (100) : (110) =  $40^\circ 0'$ . [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 595).] — D.<sup>20</sup> 4.108. Fluoresziert sehr deutlich grün. Scheidet sich aus der Lsg. in w. W. bei freiwilliger Ver-

dunstung unverändert ab. — Andere analog zusammengesetzte Doppelfluoride oder Oxyfluoride sind nicht bekannt. BAKER (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 763; *Ann.* **202**, (1880) 234; *J. B.* **1879**, 184).

b)  $K_5(UO_2)_2F_{10}$ . — Durch Kristallisation von c) aus W. oder aus einer nicht mehr als 13<sup>0</sup>/<sub>10</sub> KHF<sub>2</sub> enthaltenden Lsg. — Triklin.  $a:b:c = 0.6222:1:0.568$ ;  $\alpha = 72^\circ 38'$ ;  $\beta = 116^\circ 23'$ ;  $\gamma = 111^\circ 57'$ . Meist sechsseitige Täfelchen von vorherrschendem  $b\{010\}$  mit  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ; seltener prismatisch durch  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $n\{\bar{1}\bar{1}0\}$ , am Ende  $c\{001\}$ ,  $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ , selten  $x\{122\}$  und  $y\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}$ .  $(100):(010) = *78^\circ 45'$ ;  $(100):(001) = *65^\circ 12'$ ;  $(010):(001) = *100^\circ 35'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(100) = *65^\circ 10'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(010) = *80^\circ 35'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(001) = 59^\circ 30'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(110) = 60^\circ 28'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{0}):(100) = 33^\circ 24'$ . [Vgl. a. P. GROTH (a. a. O., 589).] D.<sup>20</sup> 4.379. Größere Kristalle zeigen deutliche Fluorescenz. Beim Umkristallisieren unverändert. — Das einzige Doppelfluorid, das analoge Zus. hat, ist  $Na_5Zr_2F_{13}$ . BAKER.

a)		BAKER		b)		BAKER		
K	14.14	13.97	13.86	K	21.49	20.91	20.95	
U	57.82		58.53	U	52.73	53.18	53.10	
O	7.71			O	7.03			
Fl	15.99	15.10	14.87	15.30	Fl	18.75	18.67	18.20
H <sub>2</sub> O	4.34	4.35	4.31					
$K_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$ 100.00				$K_5(UO_2)_2F_{10}$ 100.00				

c)  $K_3(UO_2)F_5$ . — 1. Man fügt Si-freies wss. KFl in geringem Überschuß zu wss.  $(UO_2)(NO_3)_2$ , wäscht den schweren orangegelben kristallinen Nd. mit k. W. und kristallisiert ihn aus h. W. oder neben konz.  $H_2SO_4$  um. — 2. Man löst frisch gefälltes  $K_2U_2O_7$  in HFl und versetzt mit KFl. — 3. Krist. auch bei Zusatz von KFl zu wss. Uranylfluorid. Man trocknet (auch nach (1) und (2)) über konz.  $H_2SO_4$ . BOLTON. — 4. Aus KFl und  $\alpha$ - oder  $\beta$ - $UO_2F_2$ : ( $\alpha$ ) Durch Zusatz der Lsg. von KFl oder KHF<sub>2</sub> zur Lsg. von  $\alpha$ - $UO_2F_2$  und gelindes Verdampfen. ( $\beta$ ) Durch Schmelzen von  $U_3O_8$  mit KHF<sub>2</sub>, Behandeln der Schmelze mit W., Filtrieren der gelben Lsg., Einengen und Verdampfen auf dem Wasserbad. Beim Schmelzen wird HFl frei gemacht, die mit  $U_3O_8$  unter B. von UFl<sub>4</sub> und  $UO_2F_2$  reagiert. UFl<sub>4</sub> vereinigt sich anscheinend zunächst mit KFl zu KUF<sub>5</sub>, während  $UO_2F_2$  mit 3KFl die Verb. c) bildet. Bei weiterem Erhitzen geht KUF<sub>5</sub> in c) über, das bei fortgesetztem Schmelzen die unl. von Fl freie kristallinische Verb. liefert, die auch nach BOLTON bei Anwendung von KFl entsteht. SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 131). — Entsteht nicht beim Schmelzen von Kaliumuranylsulfat mit NaFl und mit  $Na_2SO_4$  als Flußmittel. BOLTON. — Dimorph. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 588).] Kleine gelbe sechsseitige Tafeln, besonders bei freiwilligem Verdunsten der k. Lsg. wohl ausgebildete Zwillingkristalle des monoklinen Systems.  $a:b:c = 1.375:1:3.477$ ;  $\beta = 99^\circ 40'$ .  $c\{001\}$ ,  $m\{\bar{1}10\}$  und  $r\{10\bar{1}\}$ .  $(110):(110) = *72^\circ 50'$ ;  $(110):(001) = *82^\circ 14'$ ;  $(101):(001) = *77^\circ 0'$ ;  $(10\bar{1}):(110) = 56^\circ 47'$ . V. VON LANG bei BOLTON. Tetragonale Prismen. SMITHELLS. Die Form dieser Verb. wechselt beträchtlich je nach der Darstellungsmethode. Die Kristalle sind immer äußerst klein, haben aber glatte und glänzende Flächen. Tetragonal.  $a:c = 1:0.992$ . Beobachtete Formen:  $p\{201\}$ ,  $m\{100\}$ ,  $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ . Häufig Durchdringungszwillinge und -Drillinge nach  $\{101\}$ .  $(201):(021) = 78^\circ 8'$ ;  $(201):(20\bar{1}) = 53^\circ 24'$ ;  $(111):(11\bar{1}) = 70^\circ 19'$ . D.<sup>20</sup> 4.263. Zeigt kaum Fluorescenz. BAKER. Schmilzt beim Erhitzen unter teilweiser Zers. zu einer roten Fl., welche gelb erstarrt. Hat dabei die Luft Zutritt, so verliert der Rückstand das Fl und wird zu unschmelzbarem  $K_2U_2O_7$ . Schm.  $Na_2CO_3$  zers. in Alkaliuranat und -fluorid. Liefert beim Erhitzen in trockenem H-Strom UFl<sub>4</sub>,  $UO_2$  und KFl. Konz.  $H_2SO_4$  zers. beim Erwärmen vollständig. — L. in 8 T. W. von 21°. BOLTON. In k. W. sehr langsam l., aus h. W. unverändert un-

kristallisierbar. Die Löslichkeit in der Mutterlauge ist sehr unbedeutend und nimmt mit der Menge des darin enthaltenen  $\text{KHF}_2$  ab. Kristallisiert unverändert aus einer fast gesättigten Lsg. in  $\text{KHF}_2$ , sonst entsteht b) [s. dieses].  
**BAKER.** Verhält sich bei der Best. der mol. elektrischen Leitfähigkeit wie das Salz einer dreibasischen Uranylfluorwasserstoffsäure, indem die Differenz für die Verd. von 1024 und 32 l  $\Delta = 29.6$  betrug. Durch die Annäherung an  $3 \times 10$  ergibt dies nach der OSTWALD'schen Valenzregel (1887 und 1888) deutlich die Dreiwertigkeit der Säure. Das Anion  $\text{UO}_2\text{F}_3$  enthält offenbar eine größere Anzahl Atome dem Uran koordiniert als der WERNER'schen Maximalzahl 6 entspricht. [Vgl. a.  $(\text{NH}_4)_3(\text{UO}_2\text{F}_3)$  (S. 1110)].  
**MIOLATI u. ALOISI (Atti dei Linc. Rend. [5] 6, 376; J. B. 1897, 715).** — Die wss. Lsg. rötet Lackmus, wird beim Kochen nicht zers. und greift auch Glas beim Kochen und Eindampfen nicht an.  $\text{NH}_3$  scheidet aus ihr  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  aus,  $\text{BaCl}_2$  orangegelbes, bald kristallinisch werdendes Bariumuranlyfluorid, Bleiacetat einen orangegelben, in verd. Säuren sl. Nd.;  $\text{CaCl}_2$  fällt eine weiße unfiltrierbare Gallerte; Oxalsäure oder Ameisensäure erzeugen im direkten Sonnenlicht grünes  $\text{KUF}_5$ . Die Lsgg. der Salze von Ag, Cu, Fe, Hg, Pt oder Zn fallen nicht. Ammoniumcarbonat zers. beim Kochen nicht. — Unl. in A. oder Ae.; A. fällt das Salz fein verteilt aus der wss. Lsg.  
**BOLTON.**

	Berechnet von SMITHELLS und von BAKER	BOLTON (Mittel)	SMITHELLS		BAKER
K	24.24	23.90	23.90		23.68
U	49.56	49.86	50.29	49.86	49.78
O	6.62				
Fl	19.58	19.01	19.20	18.75	19.37
$\text{K}_3(\text{UO}_2)\text{F}_5$	100.00				

d)  $\text{K}_4(\text{UO}_2)\text{F}_6$ . — Die von DITTE wie folgt beschriebene Verb. enthält gar kein Fl und ist wahrscheinlich identisch mit  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , nach ZIMMERMANN (S. 1149). Dasselbe gilt für alle Verbb. DITTES von derselben Zus. SMITHELLS. — 1. Man trägt  $\text{U}_3\text{O}_8$  in geschm. KFl, das durch ein wenig  $\text{K}_2\text{CO}_3$  alkal. gemacht ist, ein. — 2. Beim Behandeln von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit geschm.  $\text{KHF}_2$ , wobei sich alles löst, und Fällen durch Alkalischemachen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . — Gelbe durchsichtige sehr glänzende dünne regelmässige sechsseitige Tafeln. An der Luft selbst bei Rotglut beständig. Wird beim Erhitzen in H unter sehr geringer Gewichtsverminderung oberflächlich tiefgrün. Zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in H auf Rotglut in krist.  $\text{UO}_2$  und KCl. Unl. in k. und w. W. Ll. in verd. Säuren. DITTE.

	DITTE		
KFl	42.80	42.74	42.77
$\text{UO}_2$	50.17	50.13	50.27
Fl	7.03	7.20	6.95
$4\text{KFl} \cdot (\text{UO}_2)\text{F}_2$	100.00	100.07*	99.99*

\* [Hier ist im Original zu 100.00 addiert.]

A<sup>4</sup>. *Kaliumfluorperuranat*.  $\text{K}_4\text{F}_6\text{U}_4\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $3(\text{KFl} \cdot \text{UO}_2) \cdot (\text{KFl} \cdot \text{UFl}_2\text{O}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einw. von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{K}_3(\text{UO}_2)\text{F}_5$ . Weder ein Überschuß von KFl, noch von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ändert die Zus. des Nd. — Gelbes Pulver. LORDEIPANDISE (*J. russ. phys. Ges.* 32, 283; C.-B. 1900 II, 525).

B. Uran, Kalium und Chlor. a) *Kaliumuranochlorid*.  $\text{K}_2\text{UCl}_6$ . — In einem Rohr aus böhmischem Glas wird an einem Ende  $\text{UCl}_4$  durch Einw. von Cl auf Urancarbid gebildet, und dieses über gut getrocknetes auf Rotglut erhitztes KCl geleitet, das sich in einer Reihe von Schüßchen befindet.  $\text{UCl}_4$  schlägt sich auf dem KCl nieder, die M. schmilzt bald infolge der B. von Doppelchlorid in

dem ersten Schiffchen, und die Rk. dehnt sich allmählich auf die anderen Schiffchen aus. Das Karbid kann durch eine Mischung von Kohle und  $\text{UO}_3$  ersetzt werden, wobei die Temp. stark gesteigert und eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die durch eine Hülle aus Rauschgold zu schützen ist, verwendet werden muß. — Im Augenblick der B. blaßgrün, an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit bald dunkelgrün. Schm. gegen  $350^\circ$  und kann auf Rotglut erhitzt werden, ohne daß es Dämpfe abgibt. Viel weniger veränderlich als  $\text{UCl}_4$ . Stark hygroskopisch. Die schön grüne Lsg. entsteht unter Erwärmung und reagiert stark sauer. Sie oxydiert sich langsam an der Luft, vollständig erst innerhalb einiger Tage, unter Gelbfärbung; bräunt sich beim Erhitzen wie die des  $\text{UCl}_4$ , ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, und läßt dann ein schwarzes basisches Salz fallen. Beim Verdampfen der wss. Lsg. in der Luftleere über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt Zers. unter Freiwerden von  $\text{HCl}$  ein; es hinterbleibt, auch bei Ggw. von überschüssigem  $\text{UCl}_4$ , kristallinisches  $\text{KCl}$  und ein grünes nicht kristallisierbares in W. l. Uranoxychlorid. A. zers. ebenfalls und gibt eine grüne Lsg., die bald (sehr viel schneller als die wss.), schnell im direkten Sonnenlicht, durch Oxydation braun wird. Fast unl. in Ae. Sll. in Essigsäure. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Recherches sur l'Uranium et ses composés*, Thèse **21**, Toulouse (Paris) **1901**, 15).

	Berechnet	ALOY Gefunden	
U	45.1	44.1	44.8
Cl	40.1	40.0	40.2

1.022 bzw. 0.728 g  $\text{KCl}$  verbrauchten bei der B. 2.490 bzw. 1.843 g  $\text{UCl}_4$  (ber. 2.514 bzw. 1.877). ALOY.

b) *Kaliumuranylchlorid*.  $\text{K}_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4$ . a) *Wasserfrei*. — Durch Einw. der Dämpfe von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  auf  $\text{KCl}$ , entsprechend der Darst. von a). Es wird zunächst durch Einw. von reinem trockenem  $\text{Cl}$  auf  $\text{UO}_2$  bei Rotglut  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  gebildet, das durch das  $\text{Cl}$  über erhitztes  $\text{KCl}$  geführt wird: Man bringt in ein schwer schmelzbares Glasrohr nicht pyrophorisches  $\text{UO}_2$ , dahinter (in mehreren Schiffchen) gut getrocknetes  $\text{KCl}$ , leitet reines und trocknes  $\text{Cl}$  ein, erhitzt, sobald die Luft völlig verdrängt ist, zunächst  $\text{KCl}$ , dann  $\text{UO}_2$  auf Rotglut und erhöht, sobald die durch Gelbfärbung erkennbare Umwandlung von  $\text{UO}_2$  in  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  vollständig ist, die Temp. Da  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  wenig flüchtig ist, muß man einen ziemlich beträchtlichen Überschuß von  $\text{UO}_2$  verwenden. — Goldgelb. Schmilzt bei Rotglut ohne Entw. von Dämpfen. Ll. in W., zll. in verd. Alkohol. J. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 153; *C.-B.* **1901** I, 608; *Thèse*, 28).

	Berechnet	ALOY Gefunden	
U	48.7	48.9	48.2
Cl	28.9	28.3	29.0
			28.7

0.622 bzw. 1.301 g  $\text{KCl}$  verbrauchten bei der B. 1.38 bzw. 2.80 g  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  (ber. 1.4 bzw. 2.9). ALOY.

β) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — 1. Aus den Komponenten bei Überschuß von  $\text{KCl}$ , PELIGOT, bei Ggw. von mindestens 15%  $\text{HCl}$ , BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 366), in mittlerer Temp. bei Überschuß an  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  [s. a. Eigenschaften.] RIMBACH (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860); BÜRGER (*Dissert.*, Bonn **1904**, 20). Nur bei vorwaltendem  $\text{KCl}$  kristallisiert die Verb. leicht, aber neben  $\text{KCl}$ , von dem die kleinen Kristalle durch Auslesen nur mühsam zu trennen sind. ARFVEDSON. — 2. Wird leichter rein erhalten aus der Lsg. von Kaliumuranat in viel überschüssiger  $\text{HCl}$ . PELIGOT. — Grünlichgelbe breite Tafeln. PELIGOT. Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0.607 : 1 : 0.560$ .  $\alpha = 80^\circ 41'$ ;  $\beta = 77^\circ 42'$ ;  $\gamma = 91^\circ 18'$ . Sechsseitige Tafeln oder Prismen nach der a-Achse. Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,

$\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{021\}$ .  $(110):(010) = 60^\circ 28'$ ;  $(1\bar{1}0):(0\bar{1}0) = 61^\circ 33'$ ;  $(1\bar{1}0):(001) = 83^\circ 48'$ ;  $(010):(001) = 99^\circ 15'$ ;  $(012):(001) = 55^\circ 21'$ ;  $(111):(001) = *60^\circ 15'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(001) = *46^\circ 55'$ ;  $(111):(010) = 81^\circ 0'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(010) = *75^\circ 20'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(012) = 46^\circ 17'$ ;  $(111):(1\bar{1}0) = 66^\circ 33'$ . RAMELSBERG (*Handb. kryst. Chem.*, Berlin 1855, 215); DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 6, (1842) 165). Absorptionsspektrum sehr ähnlich dem rhombischer Kristalle. H. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [6] 14, (1888) 170). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 594). Verliert beim Erwärmen das  $H_2O$ , ARFVEDSON, doch entweicht schon wenig über  $100^\circ$  auch  $HCl$ . PELIGOT. Schm. bei anfangendem Glühen unter Entw. von  $Cl$ , ARFVEDSON, und hinterläßt glänzende Blätter von  $UO_2$ , in geschm.  $KCl$  eingebettet. PELIGOT. Zers. sich beim Erhitzen mit Kalium unter heftiger Feuererscheinung in  $UO_2$  und  $KCl$ . BERZELIUS. Beim Glühen in  $H$  entwickelt es unter Aufwallen  $HCl$ , wird dunkel und undurchsichtig, ohne sich, selbst bei mehrstündiger Einw. des  $H$ , völlig zu zers., sodaß Behandlung des Rückstandes mit  $W$ . zwar  $UO_2$  hinterläßt, jedoch neben  $KCl$  ziemlich viel  $UCl_4$  löst. ARFVEDSON. Sll. in Wasser. PELIGOT. Lösungswärme (für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol.  $H_2O$  bei  $18^\circ$  bis  $20^\circ$  für 528 g im Mittel)  $+2$  Kal. ALOY (*Compt. rend.* 122, (1896) 1541; *J. B.* 1897, 898). Die Lsg. liefert beim Verdampfen Kristalle von  $KCl$ , während  $UO_2Cl_2$  gelöst bleibt. PELIGOT. Befindet sich also bei mittlerer Temp. im Umwandlungsintervall; wird bei niedriger Temp. zers. unter Anreicherung der gesättigten Lsg. an  $UO_2Cl_2$ . Über  $60^\circ$  unzersetzt l. in  $W$ . Die Ermittlung der Zus. der „inkongruent gesättigten“ Lsg. hat einen Weg gegeben, auch bei mittlerer Temp. zu dem Doppelsalz zu gelangen, wenn nämlich die Lsg. den die Zers. hindernden Bestandteil ( $UO_2Cl_2$ ) im Überschuß enthält. Wie überschüssiges  $UO_2Cl_2$  wirkt [s. oben] ein Gehalt von mindestens  $15\%$   $HCl$ . Behandlung mit  $W$ .:

Temp.	In 100 T. Lsg. Teile			In der Lsg.	
	K	$UO_2$	$Cl$	K : $UO_2$ : $Cl$	
$0.8^\circ$	3.86	38.57	13.59	0.69 : 1 : 2.69	
$14.9^\circ$		33.71	13.51	1.06 : 1 : 3.06	
$17.5^\circ$	5.27	37.36	14.50	0.96 : 1 : 2.96	
$25.0^\circ$		35.01	15.26	1.33 : 1 : 3.33	
$41.5^\circ$	7.39	35.27	15.92	1.44 : 1 : 3.44	
$50.0^\circ$		34.18	16.56	1.71 : 1 : 3.71	
$60.0^\circ$	9.14	34.19	17.25	1.85 : 1 : 3.85	
$71.5^\circ$	9.28	33.55	17.44	1.96 : 1 : 3.96	
$78.5^\circ$	9.95	35.26	18.24	1.95 : 1 : 3.95	

RIMBACH; BÜRGER. Die Lsg. wird durch Ameisensäure und Oxalsäure im direkten Sonnenlicht oder bei  $120^\circ$  nicht zerlegt. BOLTON.

	Berechnet von RIMBACH	BERZELIUS	PELIGOT (Mittel)	RIMBACH		
K	14.87	14.42	13.95	14.91	14.85	14.93
$UO_2$	51.44	52.60	50.47	51.73	51.37	51.32
$Cl$	26.89	26.55	26.75	26.79	26.77	26.76
$H_2O$	6.80		7.30			

$K_2(UO_2)Cl_4 \cdot 2H_2O$  100.00 98.47

Die  $52.60\%$   $UO_2$  bei BERZELIUS sind ber. aus den von ihm gef.  $55.65\%$   $UO_3$ . S. M. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., II, 2, 418).

C. Uran, Kalium und Brom. a) Kaliumuranobromid.  $K_2UBr_6$ . — Aus  $KBr$  und  $UBr_4$ : Man leitet durch einen Strom von  $CO_2$  Dämpfe von  $Br$  zunächst über ein trocknes Gemenge gleicher Teile von  $U_3O_8$  und Kohle, dann über  $KBr$  (in zwei oder drei Schiffchen) in einem rotglühenden Porzellanrohr. Urankarbid ist nicht verwendbar, weil es das  $CO_2$  zers. Die Darst. ist wegen der leichten Flüchtigkeit des  $UBr_4$  viel schwieriger als die von  $K_2UCl_6$  [s. 1159]. — Dunkler grün als  $K_2UCl_6$ . Schmelzbar. Sll. in  $W$ . Die saure Lsg. scheidet beim

Konzentrieren nicht das Doppelsalz ab. [Vgl. a.  $K_2UCl_6$  (S. 1159).] ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Thèse*, 21).

U	Berechnet	ALOY	
		Gefunden	
	30.0	29.7	29.2
Br	60.1	59.4	60.5

0.404 bzw. 1.004 g KBr verbrauchten bei der B. 0.98 bzw. 2.17 g  $UBr_4$  (ber. 0.96 bzw. 2.3). ALOY.

b) *Kaliumuranyl bromid*.  $K_2(UO_2)Br_4 \cdot 2H_2O$ . — Aus der auf dem Wasserbade eingeeengten Lsg. des  $K_2U_2O_7$  in wss. HBr nur bei Überschuß an HBr. — Gelbbraune zerfließliche rhombische Tafeln. Hinterläßt beim Glühen [bei Luftabschluß] glänzende schwarze Flitter von  $UO_2$  [nebst KBr]. Sl. in W., daraus nicht wieder kristallisierbar. — Gef. 10.53% K, 38.84  $UO_2$ , 44.28 Br (ber. 11.09, 38.50, 45.31). SENDTNER (*Ann.* **195**, 325; *J. B.* **1879**, 292).

V. Uran, Kalium und Phosphor. A. *Kaliumuranophosphate*. a) *Allgemeines und Produkte von unbestimmter Zusammensetzung*. —  $UO_2$  ist kaum l. in geschm.  $K_3PO_4$ . Mit W. gibt die M. eine bräunliche Lsg. — Beim Schmelzen von  $K_2U(PO_4)_2$  mit dem gleichen Gew. Kaliumphosphat bei Ggw. eines Überschusses von KCl entsteht  $6K_2O \cdot 3UO_2 \cdot 4P_2O_5$  [siehe d)]. Mit dem doppelten Gew. Kaliumphosphat erhält man neben  $UO_2$  bläulich-weiße Blättchen, die in wss. Lsg. nach einiger Zeit  $UO_2$  abscheiden. Säuren geben mit der braunen Lsg. einen grünlichen Nd. An feuchter Luft verwandeln sich die Blättchen langsam in gelbes Uranylphosphat. Einige sehr veränderte gaben bei der Analyse 30.9%  $K_2O$ , 46.8  $UO_2$ , 20.2  $P_2O_5$ , zusammen 97.9%. A. COLANI.

b)  $K_2O \cdot 4UO_2 \cdot 3P_2O_5$ . Bzw.  $KU_2(PO_4)_3$ . — Durch Erhitzen eines Gemisches von  $K_2UCl_6$  mit der ber. Menge  $K_4P_2O_7$  und einem Überschuß von KCl als Flußmittel bis zur Verdampfung des letzteren. Um so größere Beimengungen weißlichen Uranylpyrophosphats, je niedriger die Temp. — Schöne grün-schwarze Kristalle. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

A. COLANI				
$K_2O$	5.8		6.0	
$UO_2$	67.6	66.7	66.9	68.5
$P_2O_5$	26.4	28.0	26.4	27.0
$K_2O \cdot 4UO_2 \cdot 3P_2O_5$	99.8		99.3	

Das zuletzt analysierte Prod. wurde mit großem Überschuß an  $K_2UCl_6$  dargestellt. COLANI.

c)  $K_2O \cdot UO_2 \cdot P_2O_5$ . Bzw.  $K_2U(PO_4)_2$ . — Durch Schmelzen von stark überschüssigem  $UO_2$  mit Kaliummetaphosphat und dem doppelten Gew. des letzteren an KCl. — Grüne Kristalle. COLANI. Rhombisch. a:b:c = 0.3711:1:0.3902. Kombination von m{110} und q{011}. (110):( $\bar{1}10$ ) =  $40^\circ 43'$ ; (110):(011) =  $82^\circ 44'$ ; (110):(0 $\bar{1}1$ ) =  $97^\circ 16'$ . A. DE SCHULTEN bei COLANI. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1904**, II, 848).] Ll. in  $HNO_3$  zu einer grünen Fl., die beim Erhitzen oder bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit gelb wird unter Entw. nitroser Dämpfe. L. in konz. HCl mit gelber Farbe. Mit W. gibt letztere Lsg. einen sehr gelatinösen Nd. von Uranophosphat. Diese Eigenschaften sind allen in Säuren l. Doppelphosphaten gemeinsam. A. COLANI. [Vgl. a. bei  $2UO_2 \cdot P_2O_5$  [S. 1124) und bei a).]

d)  $6K_2O \cdot 3UO_2 \cdot 4P_2O_5$ . Bzw.  $K_{12}U_3(PO_4)_8$ . — Wie b) unter Anwendung von  $K_4P_2O_7$ . Zusatz von 1 bis 2 T. KCl ist anzuraten, aber nicht notwendig. — Schön grüne durchscheinende Lamellen. Selten bestimmte, manchmal ein wenig verlängerte hexagonale Konturen. L. in Säuren. A. COLANI. [Vgl. a. bei a).]

c)		A. COLANI		d)		A. COLANI
K <sub>2</sub> O	18.5	17.5	17.4	K <sub>2</sub> O	28.9	29.2
UO <sub>3</sub>	53.5	53.1		UO <sub>3</sub>	41.8	41.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.9	28.4	28.4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.1	28.6
K <sub>2</sub> O, UO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		99.9	99.0	6K <sub>2</sub> O, 3UO <sub>3</sub> , 4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		99.8
						99.3

B. *Kaliumuranylphosphat*. a) *Allgemeines*. — Beim Erhitzen von Uranylphosphat mit überschüssigem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen je nach der Temp. Kaliumuranylphosphat, ein kristallisiertes Oxyd und ein höheres Oxyd, das sich mit dem frei gewordenen Alkali zu einem Uranat verbindet. GRANDEAU (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1134).

b) K<sub>2</sub>O, 2UO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Bzw.* K(UO<sub>2</sub>)PO<sub>4</sub>. α) *Wasserfrei*. — Durch Zusammenschmelzen von UO<sub>3</sub> mit K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Rhombische stark doppelbrechende Kristalle. OUVARD (*Compt. rend.* **110**, 1336; *J. B.* **1890**, 497). Gelbes Pulver von der Farbe des sublimierten Schwefels. Außerordentlich kleine Kristalle; bald tafelförmig, bald länglich, mehr oder minder unregelmäßig. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 223).

β) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. *Bzw.* K(UO<sub>2</sub>)PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Darst. und Eigenschaften wie beim Ammoniumsalz. Man trocknet an der Luft. H. LIENAU (*Beiträge z. Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898*, 24).

α)		GRANDEAU		β)		LIENAU	
K <sub>2</sub> O	11.60	11.56	11.60	K <sub>2</sub> O	10.11	10.49	10.55
UO <sub>3</sub>	70.93			UO <sub>3</sub>	63.23	63.28	63.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17.47	17.65	17.23	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.59	15.64	15.65
				H <sub>2</sub> O	11.07		
K <sub>2</sub> O, 2UO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		100.00		K <sub>2</sub> O, 2UO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 6H <sub>2</sub> O		100.00	

c) K<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Bzw.* K<sub>2</sub>(UO<sub>3</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Kaliumuranylpyrophosphat*. — Durch Zusammenschmelzen von UO<sub>3</sub> mit KPO<sub>3</sub>. — Rhombische, gelbe, dichroitische, durchsichtige, stark doppelbrechende Prismen, welche bei Anwendung von KCl eine beinahe meßbare Größe erreichen. D.<sup>20</sup> 4.2. OUVARD.

d) 2K<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Bzw.* K<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Durch Zusammenschmelzen von UO<sub>3</sub> mit K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. — Dicke gelbe Prismen. OUVARD.

**VI. Uran, Kalium und Kohlenstoff.** A. *Kaliumuranylkarbonat*. K<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. — 1. Die durch KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefällte Uransäure (oder Kaliumuranat, J. ALOY (*Rech. sur l'U et ses composés, Thèse 21. Toulouse (Paris) 1901*, 35)) löst sich in wss. Kaliumkarbonat (nicht in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EBELMEN, in KHCO<sub>3</sub>, ALOY), besonders in KHCO<sub>3</sub>, zu einer gelben Fl., aus welcher sich die Verb. abscheidet. CHEVREUL. Die durch Abdampfen der hellgelben Lsg. in KHCO<sub>3</sub> erhaltene Rinde wird durch Umkristallisieren gereinigt. EBELMEN. — 2. Man fällt die möglichst neutrale Lsg. eines Uranylsalzes, am besten von (UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, durch einen kleinen Überschuß von KCN, löst den Nd. sogleich in der Lsg. einer gerade hinreichenden Menge von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (sonst krist. später die Lsg. schlecht) und konzentriert. ALOY. — 3. Aus B.) an der Luft. ALOY. — Nach (1) zitronengelbe Kristalle oder Kristallrinden. EBELMEN, die so klein sind, daß sie selbst u. Mk. nicht untersucht werden können. ALOY. Nach (2) hexagonale, meist bipyramidale Prismen. An trockner Luft beständig. ALOY. Verliert bei 300° CO<sub>2</sub> und färbt sich durch B. von Kaliumuranat pomeranzengelb. EBELMEN. Hinterläßt nach dem Glühen ein ziegelrotes Gemenge von K<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. BERZELIUS. Löst sich unzers. in 13.5 T. W. von 15°, mehr in warmem, mit zitronengelber Farbe. Sd. W. löst, wenn es nicht etwas KOH enthält, unter teilweiser Zers. und Fällung von Kaliumuranat. Dieses fällt auch aus der k. stark verd. Lsg., die kein überschüssiges Kaliumkarbonat

enthält, nach einiger Zeit nieder. KOH fällt aus der Lsg. sämtliches  $\text{UO}_3$ , auch wenn viel überschüssiges Kaliumkarbonat vorhanden ist, als Kaliumuranat. Nicht überschüssige Säuren geben denselben hellgelben Nd., den wenig Kaliumkarbonat in einem Uranylsalze erzeugt. EBELMEN. Zl. in wss.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . ALOY. Unl. in Alkohol. EBELMEN.

		EBELMEN		Berechnet		ALOY Gefunden	
$2\text{K}_2\text{O}$	94.3	31.01	31.12				
$\text{UO}_3$	288	47.31	47.13	K	25.6	25.2	25.5
$3\text{CO}_2$	132	21.68	21.83	U	39.4	39.5	39.3
$(\text{H}_2\text{O})$			0.40	$\text{CO}_2$	21.8	21.0	21.7
$2\text{K}_2\text{O}, \text{UO}_3, 3\text{CO}_2$	514.3	100.00	100.48				

B. *Kaliumuranylcyanid*.  $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{CN})_4$ . — Man fügt in Lsg. KCN zu  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ , bis der größte Teil des Nd. wieder gelöst ist, filtriert und scheidet durch Zusatz eines großen Überschusses von festem KCN die Verb. aus. Man wäscht mit verd. KCN-Lsg., saugt schnell ab und trocknet über KOH in der Luftleere. — Bläugelber Nd. von nkr. prismatischen Kristallen. Absorbiert  $\text{CO}_2$  aus der Luft unter B. eines krist. Doppelcarbonats. L. in W.; wl. in Ggw. eines großen Überschusses an KCN [vgl. Darst.]. Die Lsg. ist sehr unbeständig; sie entwickelt an der Luft HCN, viel schneller beim Konzentrieren in der Wärme oder Luftleere. Sie fällt die meisten Metallsalz-Lsgg.; gibt besonders mit Uranylsalzen einen Nd. von reinem  $\text{UO}_2(\text{CN})_2$ ; wird durch vorsichtigen Zusatz von verd. Säuren zers. unter Abscheidung von  $\text{UO}_2(\text{CN})_2$ . J. ALOY (*Thèse*, 32).

	Berechnet		ALOY Gefunden	
U	52.8	51.1	53.5	51.7
CN	22.9	25.0	25.2	

C. *Kaliumuranylacetat*.  $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) Mit  $1/2$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus reinem  $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [S. 1134] und  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — Aussehen wie  $\beta$ ). D.<sup>15</sup> (in Benzol bestimmt) 2.396. An der Luft nicht verändert. Eine 1%ige Lsg. verändert sich beim längeren Stehen am Licht nicht. ZEHENTER (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

	Berechnet	ZEHENTER Gefunden	
K	7.88	8.06	
U	48.21	48.47	
C	15.50		14.35
H	1.83		1.96
$\text{H}_2\text{O}$	1.81	1.68	1.44

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Wie das  $\text{NH}_4$ -Salz. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 223); RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 859; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). — 2. Durch Fällen von Uranyl nitrat-Lsg. mit KOH und Lösen des Nd. in Essigsäure. RAMMELSBURG. — Gelbe quadratische Säulen. WERTHEIM. Tetragonal.  $a : c = 1 : 1.2831$ . Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $i\{112\}$  untergeordnet, selten  $e\{102\}$ ,  $d\{101\}$ .  $(111):(110) = *28^{\circ}52'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 76^{\circ}32'$ ;  $(112):(111) = 18^{\circ}55'$ ;  $(112):(1\bar{1}2) = 56^{\circ}44'$ ;  $(101):(011) = 75^{\circ}52'$ ;  $(101):(10\bar{1}) = 67^{\circ}48'$ ;  $(102):(102) = 114^{\circ}38'$ ;  $(102):(012) = 44^{\circ}54'$ . Spaltbarkeit nach  $m$  sehr vollkommen, nach  $c$  unvollkommen. SCHABUS (*Best. der Krystallgest.*, Wien **1855**, 20). RAMMELSBURG. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1910**. III, 79).] Verliert bei  $275^{\circ}$  das  $\text{H}_2\text{O}$  und wird gelbrot. Hinterläßt beim Glühen an der Luft Kaliumuranat. Ll. in k. W. Die Lsg. zers. sich beim Kochen unter Abscheidung von etwas  $\text{UO}_3$ , WERTHEIM von Kaliumuranat. RAMMELSBURG.

		WERTHEIM				
	K <sub>2</sub> O	94.4		9.32	9.22	
	2UO <sub>3</sub>	576		56.89	56.27	
	3C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	306		30.23	30.00	
	2H <sub>2</sub> O	36		3.56	3.74	
K <sub>2</sub> O, 2UO <sub>3</sub> , 3C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O		1012.4		100.00	99.23	
		RAMMELSBURG				
K	39	7.70	7.68	7.83	7.61	7.69
U	240	47.43	47.58	47.87	47.42	47.06
2O	32	6.31				
3C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	177	35.00				
H <sub>2</sub> O	18	3.56		2.80	3.74	
K(UO <sub>2</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O		506	100.00			

D. *Kaliumuranooxalate*. D<sup>1</sup>. *Kaliumuranooxalate*. — Die Verbb. a) bis e) werden auch als Komplexsalze der Uranooxalsäure [S. 1137] aufgefaßt.

a) K<sub>2</sub>O, 2UO<sub>2</sub>, 4C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7H<sub>2</sub>O. — Durch Digerieren von Uranooxalat mit konz. Lsg. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder KCl nach längerem Stehen. — Zeisiggrün, mikrokristallinisch. Rossi (*Beitr. zur Kenntnis des vierwert. U, Dissert., München 1902*, 54).

	Berechnet		Rossi Gefunden	
K	7.42	7.44	7.46	
U	45.58	45.65	45.56	
C	9.13	9.28	9.25	9.33
H <sub>2</sub> O	11.99	11.72		

b) K<sub>2</sub>O, 2UO<sub>2</sub>, 5C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. *Bzw.* K<sub>2</sub>U<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, xH<sub>2</sub>O. *Oder Kaliumpentaoxalodiuranat.* α) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Aus c) durch Kochen mit Wasser. — 2. Durch tropfenweisen Zusatz von so viel verd. HCl zur stark verd. Lsg. von d), daß diese noch schwarz gefärbt bleibt. — Graugrünes kristallinisches Pulver; u. Mk. gut ausgebildete (rhombische?) Prismen mit zahlreichen staurolithförmigen Durchkreuzungszwillingen. Ob die Verb. als K-Salz der zugehörigen Säure zu betrachten ist, erscheint fraglich, da sich beide nicht ineinander überführen lassen. Durch Einw. von verd. HCl entsteht aus beiden U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **34**, (1901) 3619); Rossi (a. a. O., 48).

	Berechnet von KOHLSCHÜTTER		Rossi Gefunden	
K	6.83	6.84	7.18	6.85
U	42.03	41.99	42.26	42.03
C	10.50	10.52	10.41	10.57

β) *Mit 8 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Fälln einer angesäuerten Lsg. von HCl mit Oxalsäure bei Ggw. von K-Salzen. — 2. Fälln von UCl<sub>4</sub> oder U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Pulverig. Stark polychroitisch. Manchmal olivengrüne Pyramiden. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 375; *J. B.* **1902**, 636; *C.-B.* **1902** II, 99).

c) 3K<sub>2</sub>O, 2UO<sub>2</sub>, 7C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8H<sub>2</sub>O. *Bzw.* K<sub>6</sub>U<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, 8H<sub>2</sub>O. *Kaliumdiuranooxalate*. — Eindunsten einer verd. Lsg. von überschüssigem Uranooxalat und von Kaliumoxalat in der Luftleere. — Aggregate großer grüner, zentral vereinigter Prismen. Nach SLAVIK [bei Rossi] monoklin prismatisch; a : b : c = 1.5880 : 1 : 1.3332; β = 94°57'. Stark gestreifte Prismen nach der b-Achse von a{100}, r{10ī}, c{001}, am Ende m{110}. (100):(001) = \*85°3'; (110):(100) = \*57°42'; (ī01):(001) = \*68°37'; (110):(001) = 87°22'. Vollkommen spaltbar nach c. Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achse b. Nicht sehr starker Dichroismus. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910*, III, 183).] Beim Kochen mit W. tritt

Abspaltung von Kaliumoxalat ein unter B. von b, a). KOHLSCHÜTTER; ROSSI (a. a. O., 43).

	Berechnet von KOHLSCHÜTTER	KOHLSCHÜTTER Gefunden	ROSSI
K	15.88	15.37	16.04
U	32.56	32.44	32.27
C	11.40	11.39	11.11

d)  $2K_2O, UO_2, 4C_2O_3, xH_2O$ . *Kaliumuranotetraoxalat*. a) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O*. *Bzw.* [später bevorzugt]  $K_8U_2(C_2O_4)_8, 10H_2O$ . — Wird  $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$  mit einer Lsg. von  $K_2C_2O_4$  erwärmt, so entsteht eine dichroitische Lsg., bei dicker Schicht und starker Konz. moosgrün, verd. und in dünner Schicht rötlich. Im Vergleich mit anderen Uranosalz-Lsgg. merkwürdig beständig; kann tagelang an der Luft stehen, ohne sich zu verändern. Beim Eindampfen oder Eindunsten an der Luft erleidet sie jedoch bald Oxydation. [Vgl. aber unten.] In der Luftleere werden zwar rhombische, ebenfalls dichroitische Kristalle erhalten, die jedoch unrein sind. Die Verb. wird durch Fällung mit A. erhalten, wenn das Uranooxalat mit zur Lsg. nicht hinreichender Menge  $K_2C_2O_4$  behandelt wird. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190). ROSSI (a. a. O., 33). Durch Lösen von 5 g Uranooxalat in einer 4 g Kaliumoxalat enthaltenden Lsg. und Stehenlassen. Übersättigungserscheinungen in hohem Maße: Läßt sich häufig bis fast zur Syrupskonsistenz eindampfen, ohne daß Abscheidung eintritt. Beim Stehen in einer lose bedeckten Schale beginnt jedoch Kristallisation bei sehr viel geringerer Konz. KOHLSCHÜTTER. — Feinkristallinisch, nur schwach gefärbt. Nach SLAVIK [bei ROSSI] monoklin prismatisch;  $a:b:c = 1.794:1:1.939$ ;  $\beta = 98^\circ 17'$ . Rosettenartig zusammengehäufte Tafeln der Kombination  $c\{001\}$  (vorherrschend) mit  $d\{10\bar{1}\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ .  $(101): (001) = *51^\circ 42\frac{1}{2}'$ ;  $(111): (001) = *62^\circ 14'$ ;  $(11\bar{1}): (10\bar{1}) = *54^\circ 37'$ ;  $(111): (001) = 68^\circ 58'$ . Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b und schief zu c im spitzen Winkel  $\beta$ . Auf c Schwingungen parallel der b-Achse (größere Fortpflanzungsgeschwindigkeit) dunkelgrün, senkrecht dazu olivengrün und heller. [Vgl. a. P. GROTH (a. a. O., 182).] Gibt mit W. leicht eine intensiv dichroitische Lsg. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI; KOHLSCHÜTTER. Die grünrot fluoreszierende Lsg. oxydiert sich (entgegen früheren Angaben (vgl. oben)) beim Eindampfen nicht. KOHLSCHÜTTER. Aus dem Verhalten der Lsg. gegen Erdalkalichloride und Säuren geht hervor, daß die Verb. als Salz einer Uranooxalsäure  $U(OOC-COOH)_4$ , zu formulieren ist. Mit  $BaCl_2$  entsteht das entsprechende Ba-Salz, mit  $CaCl_2$  und  $SrCl_2$  verschiedene (noch nicht genauer untersuchte [vgl. jedoch das K-Sr-Salz und das K-Ca-Salz nach ROSSI]) gut kristallisierte Verbb. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI. — Existiert entgegen der Regel von POTILIZIN, die besagt, daß Verbb., die übersättigte wss. Lsgg. bilden, in mehr als einer Hydratform erscheinen, nur in dieser einen. KOHLSCHÜTTER.

	KOHLSCHÜTTER		Berechnet	ROSSI		Berechnet	KOHLSCHÜTTER	
	Berechnet	u. ROSSI Gefunden		Gefunden	Gefunden		Berechnet	Gefunden
$K_2O$	22.46	23.03	K 18.63	18.52	19.09	K 18.60	18.46	
$UO_2$	32.38	31.91	U 28.60	28.88	28.15	U 28.65	28.83	
$C_2O_3$	34.41	35.05	C 11.46	11.74	11.68	C 11.45	11.18	
			$H_2O$ 10.75	10.31				

$\beta$ ) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Darst. und Eigenschaften: N. ORLOFF (*J. russ. physik. Ges.* **34**, (1902) 375). Identisch mit a). Keine komplexe Verb. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 381; *C.-B.* **1902** II, 100).

e)  $2K_2O, UO_2, 12C_2O_3, 20H_2O$  [?]. — Kocht man frisch gefälltes Uranohydroxyd mit wss.  $KHC_2O_4$ , so verwandelt es sich, während nur sehr wenig mit grüner Farbe gelöst wird, in die graue Verb., die über konz.  $H_2SO_4$  getrocknet wird. — Färbt sich beim Erhitzen in einer Retorte erst braun,

dann schwarz und hinterläßt nach Entweichen von 13.08%  $H_2O$  ein Gemenge von  $UO_2$  und  $K_2CO_3$ , das 49.60% der Verb. an  $UO_2$  und 7.10% an  $K_2O$  enthält. RAMMELBERG (*Pogg.* **59**, (1843) 20).

D<sup>2</sup>. *Kaliumuranyloxalate*. a)  $K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ .  $\alpha$ ) Mit  $3^{1/2}$  Mol.  $H_2O$ . — Absättigen der sd. Lsg. von  $KHC_2O_4$  mit  $UO_3$ , Abfiltrieren von überschüssigem  $UO_3$ , Eindampfen auf dem Wasserbade bis zu beginnender Kristallisation und Erkaltenlassen. — Gelbe monokline Kristalle, ausgesprochene Neigung zu Zwillingbildungen. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898*, 45).

	LIENAU		
$K_2O$	9.95	10.19	10.03
$UO_3$	60.65	60.24	60.24
$C_2O_3$	22.79	22.85	22.78
$H_2O$	6.60		
$K_2O, 2UO_3, 3C_2O_3, 3^{1/2}H_2O$	99.99		

$\beta$ ) Mit 4 Mol.  $H_2O$ . — Aus  $KHC_2O_4$  mit überschüssigem Uranyloxalat. [vgl. c)]. Man kristallisiert um und trocknet im Exsikkator. LIENAU (a. a. O., 48) und LIENAU bei ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 284). — Wird in wss. Lsg., in beschleunigtem Maße bei der Elektrolyse, zers. unter Abscheidung von grünem  $(UO_2)_2C_2O_4$ , sodaß ein Doppelsalz von Kaliumuranyloxalat mit Uranyloxalat vorliegt. LIENAU (a. a. O., 61).

	LIENAU und LIENAU bei ROSENHEIM					
$K_2O$	94	9.85	10.03	10.11	9.98	
$2UO_3$	574.8	60.08	60.24	60.23	60.31	
$3C_2O_3$	216	22.57	22.78	22.85	22.37	22.39
$4H_2O$	72	7.50				
$K_2O, 2UO_3, 3C_2O_3, 4H_2O$	956.8	100.00				

b)  $K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ .  $\alpha$ ) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . — Man sättigt h. Lsg. von  $K_2C_2O_4$  mit  $(UO_2)_2C_2O_4$ , filtriert h. und läßt erkalten. — Zitronengelbe große durchsichtige Prismen. Monoklin prismatisch;  $a : b : c = 0.4974 : 1 : 0.5182$ ;  $\beta = 113^\circ 43'$ .  $m\{110\}$  mit  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ .  $(110) : (1\bar{1}0) = 48^\circ 58'$ ;  $(110) : (001) = 68^\circ 32'$ ;  $(111) : (001) = 39^\circ 8'$ ;  $(111) : (010) = 73^\circ 41'$ . [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910*, III, 162).] Luftbeständig. Verliert bei  $100^\circ$  sein  $H_2O$ . Verwandelt sich bei  $300^\circ$  in ein schwarzes Gemenge von  $K_2CO_3$  und  $UO_2$ , bei Luftzutritt in ein gelbrotes mit Kaliumuranat. Die wss. Lsg. zersetzt sich nicht im Sonnenlicht. Sie wird durch  $CaCl_2$  unvollständig gefällt; das  $CaC_2O_4$  ist mit Calciumuranat gemengt. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 200; *Ann.* **43**, (1842) 296).

	EBELMEN		
$K_2O$	94.4	16.26	15.86
$UO_3$	288	49.62	49.92
$2C_2O_3$	144	24.81	24.73
$3H_2O$	54	9.31	9.35
$K_2O, UO_3, 2C_2O_3, 3H_2O$	580.4	100.00	99.86

$\beta$ ) Mit  $3^{1/2}$  Mol.  $H_2O$ . — Aus der Mutterlauge von a,  $\alpha$ ). — Bedeutend heller als dieses. Die Kristalle besitzen keinen Glanz. LIENAU und LIENAU bei ROSENHEIM.

	LIENAU			
$K_2O$	94	16.01	16.27	16.46
$UO_3$	287.4	48.82	48.83	
$2C_2O_3$	144	24.46	24.53	24.28
$3^{1/2}H_2O$	63	10.71		24.27
$K_2O, UO_3, 2C_2O_3, 3^{1/2}H_2O$	588.4	100.00		

c)  $K_6(VO_2)_2(C_2O_4)_5, 10H_2O$ . — Man löst  $(VO_2)_2C_2O_4$  in überschüssiger h. Lsg. von  $K_2C_2O_4$ , läßt das h. Filtrat erkalten und kristallisiert um. EBELMEN. Ähnlich wurde nicht diese Verb., sondern  $\alpha, \beta$  [siehe dort] erhalten. LIENAU. — Kleine zusammenhängende gipsähnliche Kristalle. Verliert wenig über  $100^\circ$  schnell sein  $H_2O$ . Die wss. Lsg. wird im Sonnenlichte nicht zersetzt. — Gef. 19.70%  $K_2O$ , 40.50  $VO_2$ , 25.63  $C_4O_6$ , 13.09  $H_2O$ , Summe 98.92. EBELMEN.

E. Kaliumurantartrate. a) Kaliumurantartrat. — 1. Man löst noch feuchtes Uranotartrat in w. konz. Lsg. von  $K_2H_4C_4O_6$ , läßt die dunkelbraune Lsg. freiwillig verdunsten, gießt sie von ausgeschiedenem  $KH_5C_4O_6$  ab, dunstet sie völlig ein und trocknet über konz.  $H_2SO_4$ . — 2. Man kocht frisch gefälltes Uranhydroxyd mit wss.  $KH_5C_4O_6$  und arbeitet wie bei (1) weiter. — Schwarze glänzende amorphe M. Die wss. Lsg. wird durch KOH, nicht durch  $NH_3$  oder Alkalikarbonate gefällt. [Vgl. S. 1063]. — Gef. 13.15%  $K_2O$ , 48.52  $VO_2$ . RAMMELBERG (*Pogg.* **59**, (1843) 31).

b) Kaliumuranyltartrat.  $K_2(VO_2)(H_4C_4O_6)_2, 2H_2O$ . — Man kocht frisch gefälltes überschüssiges  $VO_2(OH)_2$  [Kaliumuranat?, KRAUT bei GMELIN (*Handb. Chem. Heidelberg* 1868, *Suppl.* II, 947)] mit wss.  $KH_5C_4O_6$ , engt ein, fällt durch A. und trocknet bei  $200^\circ$ . — Verliert bei  $100^\circ$  bis  $200^\circ$  5.63%  $H_2O$  (ber. für 2 Mol. 5.28), bleibt aber l. in Wasser. K. FRISCH (*Arch. Pharm.* **131**, 188; *J. B.* **1866**, 401).

			FRISCH
$K_2O$	94	14.58	14.26
$VO_2$	288	44.57	43.85
SH	8	1.24	1.36
SC	96	14.86	14.58
100	160	24.75	25.95
$K_2O, VO_2, 2H_4C_4O_6$	646	100.00	100.00

c) Kaliumsalz der Uranweinsäure.  $KUO_3H_5C_4O_6$ . — Durch Lösen von Uransäure in wss.  $KH_5C_4O_6$  [s. a. bei b)]. Die krist. Verb. läßt sich nicht gewinnen. In der klaren gelben Fl. ist die Verb. enthalten (gef.  $VO_2 : K_2O = 157 : 81 = 2 : 1$ ). Ist das Alkalisalz der komplexen Uranweinsäure [vgl. Uranyltartrat (S. 1139)], wie sich aus der Mol.-Rotation ergibt, die ungefähr achtmal so groß ist wie bei den einfachen normalen Tartraten. KOH fällt erst in größerer Menge Uranate,  $NH_3$  fällt verd. Lsgg. nicht. Wahrscheinlich ist das Hydroxyl-H-At., das am Uransäurerest sitzt, durch Alkali ersetzbar, da die Fällung mit KOH noch nicht eintritt, wenn Alkalität gegen Phenolphthalein erreicht ist. Optische Aktivität [wegen der Bezeichnungen vgl. Uranyltartrat (S. 1139)]:

c	$c_1$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{D_1}$	$M_D$	t
4.695 g	14.885 g	+ $31^\circ 20'$	+ 333.6	+ 105.2	+ 500.4	$15^\circ$
2.3475 "	7.4425 "	+ $15^\circ 42'$	+ 335.1	+ 105.7	+ 502.6	$15^\circ$
1.178 "	3.7212 "	+ $7^\circ 55'$	+ 337.2	+ 106.4	+ 505.8	$15^\circ$
0.589 "	1.8606 "	+ $3^\circ 58'$	+ 339.3	+ 107.0	+ 509.0	$15^\circ$
0.2995 "	0.9303 "	+ $2^\circ$	+ 340.7	+ 107.5	+ 511.1	$15^\circ$

ITZIG (*Ber.* **34**, (1901) 3822).

### Uran und Rubidium.

A. Rubidiumuranat.  $Rb_2UO_4$ . — Darst. wie bei  $Na_2UO_4$  [S. 1175]. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990).

B. Rubidiumuranyl nitrat.  $Rb(UO_2)(NO_3)_3$ . — 1. Durch Auskristallisieren eines mol. Gemenges der Einzelsalze aus überschüssiger  $HNO_3$ . — 2. Durch Eintragen eines Gemisches der Einzelsalze im mol. Verhältnis in eine Fl.

mit 4.65% Rb und 35.40% UO<sub>2</sub>. RIMBACH (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860); BÜRGER (*Beitr. z. Kenntn. d. Uranyldoppelsalze. Dissert., Bonn* **1904**, 40). — 3. Wie bei K(UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [S. 1150]. MEYER u. WENDEL (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154). — Grünlichgelbe Kristalle. RIMBACH; BÜRGER. Trigonale Prismen. α = 96°56' (a : c = 1 : 1.0074). a{101} mit r{100}. (100) : (010) = \*82°6'. Vollkommen spaltbar nach s{110}. (110) : (101) = 51°57'. A. SACHS (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 497). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, II, 151).] Weniger zerfließlich als die von K(UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Die Zers. durch W. verläuft ebenso wie bei K(UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; bei höherer Temp. (80°) unzers. l., bei mittlerer Temp. Zers. in einen Bodenkörper aus Doppelsalz und RbNO<sub>3</sub>, während die überstehende Lsg. sich an (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> anreichert. [Vgl. a. K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O]. Im einzelnen Verhalten von b) + RbNO<sub>3</sub> gegen W.:

t	In 100 T. Lsg.					In der Lsg. Rb : UO <sub>2</sub> : NO <sub>3</sub>
	Teile			Gesamtsalzmenge		
	Rb	UO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	
25.0°	{ 4.63	35.42	19.72	59.57	61.87	0.42 : 1 : 1.40
	{ 4.67	35.40	19.76	59.64		0.47 : 1 : 1.40
80.0°	{ 11.01	34.64		69.46	69.55	1.01 : 1 : 3.01
	{ 11.01	34.68		69.52		1.01 : 1 : 3.01

RIMBACH; BÜRGER.

	Berechnet von						
	RIMBACH	MEYER u. WENDEL	nach	RIMBACH (1)	(2)	MEYER u. WENDEL (3)	
Rb	15.73	15.76		15.80	15.59	15.67	15.50
UO <sub>2</sub>	50.01	49.91		49.99	50.09	50.33	49.63
NO <sub>3</sub>	34.26	34.34		34.59		34.20	
(H <sub>2</sub> O)				0.30			
Rb(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100.00	100.01				100.20	

C. *Rubidiumuranylsulfate*. a) Rb<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Fällt sofort aus konz. Lsgg. von 1 : 1 Mol. der Einzelsalze. — Kristallform und Verhalten gegen W. wie bei K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O [S. 1154]; etwas weniger l. Umkristallisieren verändert die Zus. nicht. RIMBACH.

	RIMBACH	
	Umkristallisiert	
Rb	25.52	25.48
UO <sub>2</sub>	40.42	39.60
SO <sub>4</sub>	28.70	28.75
H <sub>2</sub> O	5.38	5.63
Rb <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	100.02	99.46
		100.12

b) Rb<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Existiert zwar, konnte aber nicht rein erhalten werden. Ist wohl noch zersetzlicher als das K-Salz [S. 1155]. RIMBACH.

D. *Rubidiumuranoxyfluoride*. a) Rb<sub>4</sub>UOFl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. — Man löst U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in schm. RbHF<sub>2</sub>, nimmt nach dem Abkühlen mit W. auf und verdampft die gelbe Fl. — Gelbe Kristalle. Aussehen und Eigenschaften dem K-Salz [S. 1157] ganz analog. DITTE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 167; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 346).

b)  $\text{Rb}_4\text{UO}_2\text{F}_6$ . — Aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  und durch  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  schwach alkal. gemachtem  $\text{RbF}$  wie das K-Salz [S. 1159]. — Schöne orangefarbene Kristalle. Unl. in Wasser. — Gef. 57.55%  $\text{RbF}$ , 33.00 U, 4.25 O, 5.20 F (ber. 57.54, 32.87, 4.38, 5.21). DITTE. [Vgl. jedoch das K-Salz auf S. 1159].

E. *Rubidiumuranchloride*. a) *Rubidiumuranochlorid*.  $\text{Rb}_2\text{UCl}_6$ . — Darst. und Eigenschaften ähnlich wie bei  $\text{K}_2\text{UCl}_6$  [S. 1159]. J. ALOY (*Rech. sur l'U et ses composés, Thèse 21, Toulouse (Paris) 1901, 18*).

b) *Rubidiumuranylchlorid*.  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Abdampfen einer Lsg. von 2 Mol.  $\text{RbCl}$  und 1 Mol.  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$ . — Große gelbgrüne Kristalle. RIMBACH; BÜRGER. Zur genauen kristallographischen Best. nicht genügend ausgebildet, doch deuten die gefundenen Winkelwerte sowie die optischen Erscheinungen auf das asymmetrische System hin, daher wohl isomorph mit dem K- und  $\text{NH}_4$ -Salz. SACHS bei RIMBACH. Chemisch dem K-Salz völlig analog. Schm. beim Glühen, entwickelt  $\text{HCl}$  und hinterläßt Uranouranioxyd und  $\text{RbCl}$ . Ein wesentlicher Unterschied gegen das K-Salz besteht im Verhalten gegen Wasser:

t	In 100 T. Lsg. gef.					In der Lösung Rb : $\text{UO}_2$ : Cl
	Rb	$\text{UO}_2$	Cl	$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4$		
				aus der Analyse	durch direktes Abdampfen	
24.8°	16.68	27.12	13.85	57.71	58.18	1.96 : 1 : 3.90
	16.55	27.25	13.83	57.89		1.95 : 1 : 3.89
80.3°	19.13	30.69	15.86	65.79	65.80	1.98 : 1 : 3.95
		30.63	15.84	65.68		1 : 3.96

Wird also bei höherer wie bei niederer Temp. durch W. nicht zersetzt. Muß sich daher aus W. beliebig oft umkristallisieren lassen. RIMBACH; BÜRGER.

RIMBACH					
mehrfach umkrist.					
Rb	27.53	28.15	27.40	27.89	
$\text{UO}_2$	43.77	43.54	43.60	43.84	
Cl	22.89	22.56	22.54	22.81	22.78
$\text{H}_2\text{O}$	5.80	6.34	5.93	5.79	
$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.99	100.59	99.47	100.33	

### Uran und Cäsium.

A. *Cäsiumuranyl nitrat*.  $\text{Cs}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_3$ . — 1. Wie das Rb-Salz nach Darst. (1) [S. 1168]. RIMBACH; BÜRGER. — 2. Wie das K-Salz, Darst. (1) [S. 1150]. MEYER u. WENDEL. — Eigenschaften wie das K-Salz. MEYER u. WENDEL. Trigonal.  $\alpha = 96^\circ 48'$ . (a : c = 1 : 1.0117) Kombination wie das isomorphe Rb-Salz. (100) : (010) =  $82^\circ 16'$ . SACHS. Isomorph mit der Rb-Verb. Verhalten gegen Wasser:

t	In 100 T. Lsg.				In der Lsg. Cs : $\text{UO}_2$
	Cs	$\text{UO}_2$	Gesamt-salz-menge	aus dem Abdampfrückstand	
16.1°	6.79	31.40	55.70	56.90	0.44 : 1
	6.39	31.38	55.09		0.42 : 1

Verhält sich also gegen W. bei mittlerer Temp. wie die Rb-Verb.; bei höherer Temp. wohl sicher. RIMBACH; BÜRGER.

Berechnet von

	RIMBACH	MEYER u. WENDEL	RIMBACH		MEYER u. WENDEL
Cs	22.51	22.55	22.39	22.30	21.43
UO <sub>2</sub>	45.99	45.88	45.55	45.88	46.20
NO <sub>2</sub>	31.54	31.57	31.56		31.09
(H <sub>2</sub> O			0.25)		31.97
Cs(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100.04	100.00	99.75		98.72

B. *Cäsiumuranylsulfat*. Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Kristallisieren der Lsg. mol. Mengen von Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>. — Gleich sehr dem Na-Salz [S. 1177]. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 94; *C.-B.* 1905 I, 1306).

C. *Cäsiumuranchloride*. a) *Cäsiumuranochlorid*. Cs<sub>2</sub>UCl<sub>6</sub>. — In Darst. und Eigenschaften ähnlich dem K<sub>2</sub>UCl<sub>6</sub> [S. 1159]. ALOY.

b) *Cäsiumuranylechlorid*. Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>. — 1. Einleiten von HCl in eine gut gekühlte konz. Lsg. von 10 g CsCl und 50 g UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bis zur B. von Kristallen. — 2. In gleicher Weise aus einer Lsg. von 50 g CsCl und 10 g UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — 3. Verdunsten der Lsgg. von 50 g CsCl und 15 g UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — 4. Verdunsten einer Lsg. von 15 g CsCl und 50 g UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. WELLS u. BOLTWOOD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 50, (1895) 249; *Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 183). — 6. Aus der Lsg. von 2 Mol. CsCl und 1 Mol. (UO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>. Rein. RIMBACH; BÜRGER. — Gelbe anscheinend rhombische kleine Blättchen. WELLS u. BOLTWOOD. Beim Glühen entweicht HCl und bleibt Uranouranioxyd und CsCl zurück. W. zers. nicht [vgl. die Salze des NH<sub>4</sub> (S. 1119), K (S. 1160), Rb (S. 1170) u. a.]

t	In 100 T. Lsg.				In der Lsg. Cs : UO <sub>2</sub>
	Cs	UO <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )Cl <sub>4</sub>		
			ber. aus der Analyse	gef. durch direktes Abdampfen	
29.75°	{ 22.37 22.64	{ 22.12 22.10	{ 56.24 55.89	{ 55.99	{ 2.06 : 1 2.09 : 1

RIMBACH; BÜRGER.

Berechnet von

	WELLS u. BOLTWOOD	WELLS u. BOLTWOOD				RIMBACH		
	nach (1)	(2)	(3)	(4)				
Cs	39.15	39.43	39.63	40.07		38.80	39.12	39.38
UO <sub>2</sub>	39.95	40.37	41.14	40.96	41.85	43.39	39.91	39.94
Cl	20.90	20.63	21.17	20.85	20.84	20.59	21.29	21.26
Cs <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )Cl <sub>4</sub>	100.00	100.43	101.94	101.88		100.19	100.32	

100.19 einschließlich 0.19% H<sub>2</sub>O. RIMBACH.

D. *Cäsiumuranyloxalat*. Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. — Darst. wie beim Kaliumsalz [S. 1167]. — Hellgrüne kleine harte Kristalle. Fast unl. in h. W. Gegen W. anscheinend sehr beständig. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig)* 1898, 54, 61).

	LIENAU		
Cs <sub>2</sub> O	26.01	26.80	26.15
UO <sub>3</sub>	53.79	53.82	53.81
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.20	20.34	20.27
Cs <sub>2</sub> O, 2UO <sub>3</sub> , 3C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100.00	100.96	100.23

## Uran und Lithium.

A. *Lithiumuranate und -peruranate.* a) *Normales Lithiumuranat.*  $\text{Li}_2\text{UO}_4$ . — Darst. wie bei  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  [S. 1175]. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990). — Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  [S. 1149], mit dem es isomorph ist. Von diesem und von  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  unterscheidet es sich hauptsächlich dadurch, daß es durch h. W. langsam zers. wird, indem LiOH in Lsg. geht und Uranylhydroxyd entsteht. — Wird durch Reduktion mit H braun ohne Änderung der Kristallform. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290).

b) *Lithiumperuranate.*  $\alphaNormal.  $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Einw. von LiOH und  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Uranylnitrat und Fälln der orangegelben Lsg. mit A. — Hellgelbe kleine kurze Prismen, isotrop, regulär oder tetragonal.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spaltet 12.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ab. Bei wiederholtem Schütteln mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  befindet sich im Filtrate  $\frac{1}{3}$  des durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$ , im Gegensatz zum Na-Salz [S. 1176]. Dies erklärt sich, wenn man das Salz auffaßt als die Verb. eines Mol.  $\text{Li}_2\text{O}_2$  mit 2 Mol.  $\text{UO}_4$ . Dann muß  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in die Lsg. gehen und  $2\text{UO}_4$  im Nd. bleiben. (Gef. 3.8%  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Lsg.; 7.62 im Nd.) Sehr unbeständig. Geht leicht in das saure Salz über. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 899).$

a)	ZIMMERMANN			b, $\alpha$ ) Berechnet	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY	
					Gefunden	
$\text{Li}_2\text{O}$	9.43	9.20	9.29	Li 1.75	2.16	2.14
$\text{UO}_3$	90.57	90.66	90.58	U 60.15	60.76	60.56
$\text{Li}_2\text{O}, \text{UO}_3$	100.00	99.86	99.87	$\text{H}_2\text{O}_2$ 12.78	12.44	12.50

$\beta$ ) *Sauer.* — Darst. analog  $\alpha$ ). [Vgl. a. dieses.] — Rot, kristallinisch. Zers. sich über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Abgabe von Sauerstoff. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.

B. *Lithiumuranylnitrat.* — Konnte wie das K-Salz [S. 1150], MEYER u. WENDEL (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904 I**, 154), nicht erhalten werden. RIMBACH (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904 I**, 860).

C. *Lithiumuranylsulfat.*  $\text{Li}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Lsg. äquimolekularer Mengen der einfachen Sulfate bei möglichst niedriger Temp. OECHSNER DE CONINCK u. CHAUVENET (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 151; *C.-B.* **1905 I**, 1695).

D. *Lithiumuranylfluorid.*  $\text{Li}_4(\text{UO}_2)\text{F}_6$ . — Aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  und LiFl mit einer geringen Menge  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ähnlich dem K-Salz [S. 1159]. Die Reindarstellung ist infolge der geringen Löslichkeit des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und LiFl sehr schwierig. — Gelbe Blättchen. In der Wärme unverändert. Unl. in W.; l. in verd. Säuren. — Gef. 25.19% LiFl, 65.55  $\text{UO}_3$ , 9.26 Fl (ber. 25.12, 65.70, 9.18). DITTE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 167; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 346). [Vgl. jedoch beim K-Salz, S. 1159.]

E. *Lithiumuranochlorid.*  $\text{Li}_2\text{UCl}_6$ . — Darst. und Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1159]. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Rech. sur l'U et ses composés*, Thèse **21**, Toulouse (Paris) 1901, 17).

	Berechnet	ALOY	
		Gefunden	
U	51.3	50.2	50.0
Cl	45.6	44.8	45.1

0.652 bzw. 0.800 g LiCl verbrauchen bei der B. 2.67 bzw. 3.25 g  $\text{UCl}_4$  (ber. 2.82 bzw. 3.58). Das Gew. an  $\text{UCl}_4$  wurde zu niedrig gef., weil eine völlige Umwandlung der LiCl ohne teilweise Zers. schwierig ist. ALOY.

F. *Lithiumuranylphosphat*. — Beim Vers.,  $\text{Li}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wie das  $\text{NH}_4$ - oder K-Salz [S. 1130 u. 1163] zu erhalten, bildete sich  $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . [S 1129]. LIENAU (*Dissert.*, 26).

G. *Lithiumuranylacetat*.  $\text{Li}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . a) *Allgemeines*. — Fügt man zu  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  enthaltendem  $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  die ber. Menge  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  in wss. Lsg., so kristallisiert zunächst  $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , und es bleibt in der Mutterlauge  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und eine kleine Menge Doppelacetat. Nimmt man überschüssiges  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , so entsteht ein Nd., der nur schwer in einer sehr großen Menge von h. W. l. ist und sich beim Abkühlen wieder ausscheidet. Der Nd. ist Lithiumuranylacetat, das fast unl. in einer  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Fl. ist. Zll. in w. Essigsäure. Die Lsg. gibt beim Abdampfen nur undeutliche Kristallisation, wofern man sie nicht mehrere Wochen lang bei  $10^\circ$  bis  $12^\circ$  sich selbst überläßt. Aber selbst dann erhält man nur kleine und im allgemeinen schlecht ausgebildete Kristalle des Trihydrats. Um regelmäßige einigermaßen große Kristalle zu erzielen, muß man mit völlig reinen Präparaten arbeiten oder (einfacher) umkristallisieren. Über  $15^\circ$  gibt die Lsg. b), unter  $15^\circ$  c). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 116).

b) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — 1. Aus der Lsg. des Gemenges der beiden Acetate. RAMMELBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 857; *Wied. Ann.* 24, (1885) 293). — 2. Man kristallisiert die Lsg. unter a) gegen  $25^\circ$ . Bei  $35^\circ$  bis  $40^\circ$  oder selbst bei sehr niedriger Temp. in Ggw. von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  entstehen sehr kleine außerordentlich unregelmäßig geformte und immer verzwilligte Kristalle. WYROUBOFF. — Gelbe nicht meßbare Kriställchen. RAMMELBERG. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.2647 : 1 : 1.5849$ .  $\beta = 99^\circ 53'$ . Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ , mit  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\xi\{11\bar{2}\}$  in wechselnder Ausbildung.  $(110) : (\bar{1}10) = 77^\circ 30'$ ;  $(110) : (001) = 83^\circ 50'$ ;  $(100) : (001) = 80^\circ 7'$ ;  $(\bar{1}01) : (001) = 57^\circ 33'$ ;  $(10\bar{1}) : (110) = 62^\circ 18'$ ;  $(011) : (001) = 57^\circ 44'$ ;  $(011) : (\bar{1}01) = 73^\circ 21'$ ;  $(11\bar{2}) : (110) = 48^\circ 3'$ ;  $(\bar{1}21) : (001) = 76^\circ 50'$ ;  $(1\bar{2}\bar{1}) : (11\bar{2}) = 32^\circ 14'$ . Ohne Spaltbarkeit. Optisch positiv, Ebene der optischen Axen  $\{010\}$ . Erste Mittellinie um  $29^\circ$  gegen die c-Axe im stumpfen Winkel  $\beta$  geneigt.  $2E = 38^\circ$  (rot),  $33^\circ 24'$  (grün). WYROUBOFF. Ältere Messung von LANG (*Ber. Wien. Akad.* 27, (1857) 179). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1910, III, 79).] Ohne Fluoreszenz.  $D^{15}$ . 2.280. Verliert  $\text{H}_2\text{O}$  völlig erst unter teilweiser Zers. WYROUBOFF.

		RAMMELBERG	
Li	7	1.37	1.25
U	240	47.06	47.43
2O	32	6.27	
$3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	177	34.70	
$3\text{H}_2\text{O}$	54	10.60	
<hr/>			
$\text{Li}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	510	100.00	
		WYROUBOFF	
Li		1.36	1.43
U		47.06	47.36
$\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_8$		40.98	
$\text{H}_2\text{O}$		10.59	8.35
<hr/>			
$\text{Li}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		99.99	7.87

Die letzte Analyse ist von sehr schönen, gut abgetrockneten Kristallen. Für die Verb. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ber. 48.78% U, für die mit 4 Mol. 45.45. WYROUBOFF. — [Im Original sind die ber. Zahlen zu 100.00 addiert.]

c) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man läßt die bei der Kristallisation von b) bei  $35^\circ$  bis  $40^\circ$  erhaltenen Mutterlauge, in denen keine merklichen Mengen  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  sind, unter  $15^\circ$  freiwillig verdunsten. Die Kristalle bilden sich sofort und können ziemlich groß werden. — Monoklin prismatische Kristalle. Gelb im durchfallenden, bläulichgrün im reflektierten Licht.  $a : b : c = 0.9433 : 1 : 0.3203$ ;  $\beta = 91^\circ 37'$ . Prismatische Kristalle von  $n\{210\}$ ,  $m\{110\}$ , mit den Endflächen  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $x\{121\}$ ,

$\omega\{11\bar{1}\}$  und  $o\{111\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 86^\circ 38'$ ;  $(120):(1\bar{2}0) = 50^\circ 30'$ ;  $(10\bar{1}):(120) = *74^\circ 25'$ ;  $(11\bar{1}):(10\bar{1}) = 17^\circ 0'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 33^\circ 26'$ ;  $(121):(111) = 14^\circ 17'$ . Starke negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ . Erste Mittellinie um  $12^\circ$  gegen die c-Achse im stumpfen Winkel  $\beta$  geneigt.  $2E = 65^\circ 11'$ . Verwittert außerordentlich leicht; wird schon in einigen Minuten undurchsichtig und matt an der Oberfläche. Verliert bei  $120^\circ$  sein  $H_2O$  völlig. Leichter l. als b); die Löslichkeit bei  $10^\circ$  bis  $12^\circ$  ist etwa gleich der von b) bei  $35^\circ$  bis  $40^\circ$ . — Gef. (Mittel aus zwei auf etwa 0.2% übereinstimmenden Analysen) 1.25% Li, 43.67 U, 16.32  $H_2O$  (ber. 1.28, 43.95, 16.48). WYROUBOFF (a. a. O., 120).

H. *Lithiumuranyloxalat*.  $Li_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ . — Wie  $K_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nach der EBELMEN'schen Methode zur Darst. von Kaliumuranyloxalaten [S. 1167] unrein. — Gelbe große Kristalle. Ungemein ll. in Wasser. LIENAU (a. a. O., 52).

	LIENAU		
$Li_2O$	5.53	5.68	5.67
$UO_3$	52.93	53.13	53.06
$C_2O_3$	26.52	26.60	26.55
$H_2O$	15.02		
$Li_2O, UO_3, 2C_2O_3, 4\frac{1}{2}H_2O$	100.00		

## Uran und Natrium.

*Übersicht:* I. Uran, Natrium und Sauerstoff, auch Stickstoff, S. 1174. — II. Uran, Natrium und Schwefel, S. 1177. — III. Uran, Natrium und Halogene, S. 1177. — IV. Uran, Natrium und Phosphor, S. 1179. — V. Uran, Natrium und Bor, S. 1180. — VI. Uran, Natrium und Kohlenstoff, S. 1180.

### I. Uran, Natrium und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Natriumurate*.

a) *Allgemeines*. — Nach SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **43**, 134; *J. B.* **1883**, 387) verdienen die Angaben von DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 988) über seine krist. Uranate gegenüber den Unterss. von ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290) wenig Vertrauen. — Allgemeine Darst. s. a. unter e). — Alle Alkaliurate bilden schöne gelbe Blättchen, die mehr oder minder einen Stich ins Grüne zeigen. unl. in W. und bei heller Rotglut unschmelzbar sind. DITTE.

b)  $Na_2O, 5UO_3, xH_2O$ . *Natriumpentauranat*. a) *Mit 5 Mol.  $H_2O$* . — Darst. wie bei  $K_2O, 4UO_3, 5H_2O$  [S. 1149]. Ausbeute 60% des angewandten Natriumuranylacetats. — Orangefarbenes Pulver; u. Mk. bei starker Vergrößerung deutlich kristallinisch; rundliche, seltener sechsseitige Blättchen. Wird beim Erhitzen zunächst braungelb, schließlich schmutzig gelbgrau. Verliert beim Stehen über  $H_2SO_4$  Wasser. Nach genügender Zeit findet dann beim Trocknen in der Luftleere oder bei  $100^\circ$  nur noch geringe Abnahme statt, erst beim Erhitzen auf Rotglut tritt mehr  $H_2O$  aus. Unl. in W., A.,  $NH_3$ , KOH; ll. in HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ . Wl., selbst bei anhaltendem Kochen, in konz. Essigsäure. ZEHENTER (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

$\beta$ ) *Mit 12 Mol.  $H_2O$* . — Man fällt nach S. 1065/66 durch nicht überschüssiges NaOH und trocknet an der Luft. — Gef. 3.61%  $Na_2O$ , 12.4  $H_2O$  (ber. 3.61, 12.57). STOLBA (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 74).

c)  $Na_2O, 3UO_3$ . *Natriumtrivanat*. — Darst. wie bei  $K_2O, 6UO_3, 6H_2O$  [S. 1148]. Nimmt beim Auskochen der Schmelze kein W. auf. — Musivgoldähnliches glänzendes Kristallpulver aus mkr. rhombischen Blättchen von  $67^\circ 40'$  und  $112^\circ 20'$ . D. 6.912. Wird beim Weißglühen unter Beibehaltung der Kristallform silbergrau, indem das  $UO_3$  in  $U_2O_5$  überzugehen scheint. Dabei verlieren die Kristalle im Mittel 2.66% an Gewicht (ber. 2.59). Hygroskopisch. Unl. in W., ll. auch in ganz verd. Säuren. DRENCKMANN (*Z. ges. Naturw.* **17**, (1861) 113).

b, α)	Berechnet	ZEHENTER Gefunden		e)			DRENCKMANN (Mittel)
Na	2.90	3.16	3.19	Na <sub>2</sub> O	62	6.7	6.43
U	75.33	75.20	75.90	3UO <sub>3</sub>	864	93.3	93.15
H <sub>2</sub> O	5.67	5.72	5.56	Na <sub>2</sub> O.3UO <sub>3</sub>	926	100.0	99.58

d) Na<sub>2</sub>O.2UO<sub>3</sub>. *Bzw.* Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Natriumdiuranat. Urangelb.* — Darst. im großen siehe S. 1065.

a) *Wasserfrei.* — 1. Aus β) durch Glühen. WERTHEIM; fast wasserfrei schon durch Stehen neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. STOLBA. — 2. Wie K<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [S. 1149]. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290). — Eigenschaften wie bei K<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Isomorph damit. Wird bei der Reduktion mit H schwarz ohne Änderung der Kristallform. ZIMMERMANN.

	WERTHEIM (Mittel)		STOLBA	ZIMMERMANN	
Na <sub>2</sub> O	62	9.72	8.69	9.73	9.71
2UO <sub>3</sub>	576	90.28	89.58	90.27	90.16
Na <sub>2</sub> O.2UO <sub>3</sub>	638	100.00	99.04	99.47	100.00
					99.87

Außerdem 0.30% SiO<sub>2</sub>, 0.30 H<sub>2</sub>O. STOLBA.

β) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Der nach S. 1065/66 durch überschüssiges NaOH gefällte pomeranzengelbe Nd. im lufttrocknen Zustande. STOLBA. Das lichtgelbe [wie getrocknete?] Natriumuranat von S. 1065/66. PATERA (*Ber. Wien. Akad.* **11**, 842; *J. B.* **1853**, 740). — 2. Durch längeres Kochen des in Alkalien unl. 3UO<sub>3</sub>.7MoO<sub>3</sub> mit NaOH. LANGIEN (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908** I, 1763). — Eigenschaften wie beim K-Salz. STOLBA.

	STOLBA		LANGIEN		
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	
Na <sub>2</sub> O	62	8.31	6.14	Na 13.21	13.20
2UO <sub>3</sub>	576	77.21		U 65.51	65.46
6H <sub>2</sub> O	108	14.47	15.00		
Na <sub>2</sub> O.2UO <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	746	100.00			

e) Na<sub>2</sub>O.UO<sub>3</sub>. *Bzw.* Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>. *Normales Natriumuranat.* — 1. Erhitzt man Na<sub>2</sub>O.2UO<sub>3</sub> mit viel NaCl über dem Gebläse bis zum starken Verdampfen des NaCl und zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus, so hinterbleibt ein braungelbes, schwach metallglänzendes Pulver aus mkr. sechsseitigen Tafeln, jedoch immer mit einer schwarzen Substanz (Uranoxydul?) vermischt. Die letztere bleibt beim Behandeln mit Essigsäure ungelöst; die in die Lsg. übergegangene Uranmenge entspricht etwa obiger Formel (gef. 85.32% UO<sub>3</sub>; ber. 84.21). DRENCKMANN. — 2. Man erhitzt U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit geschm. NaCl im Platintiegel, sodaß dessen Boden beträchtlich höhere Temp. erhält als der mittlere und obere Teil, entfernt den sich an der Oberfläche der Schmelze und rings an der Tiegelwand ansetzenden Ring von Kristallen und löst nach dem Erkalten NaCl mit k. W. heraus. Wird nach der Entfernung des Ringes weiter erhitzt, so entsteht ein zweiter, weniger umfangreicher Ring, und dann liefert die M. im Tiegel auch bei weiterem Erhitzen keine Kristallabscheidung mehr. Sie ist nach Entfernung des NaCl durch Auswaschen tiefgrün, völlig krist. und besteht aus UO<sub>2</sub> und U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Letzteres löst sich in verd. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe, während UO<sub>2</sub> als schwarzer kristallisierter Rückstand zurückbleibt. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> = UO<sub>2</sub>.2UO<sub>3</sub> zers. sich also und gibt: O. der mit NaCl und UO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> bildet; dann UO<sub>2</sub>, von dem sich ein Teil mit UO<sub>3</sub> zu U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verbindet, während der Rest krist.; schließlich Cl. — 3. Zusatz von wenig Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ändert am Gang der Rk. kaum etwas. Ein Gemenge gleicher Teile von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaCl verwandelt sich ohne Rückstand in e). — 4. Setzt man zur Schmelze von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> und NaCl allmählich NaClO<sub>3</sub>, so entstehen Kristalle von e) langsam. Erhitzen der Mischung von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> und NaClO<sub>3</sub> erzeugt unter Feuererscheinung augenblicklich nicht krist. e). Zusatz

von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mäßigt die Rk., gibt aber dasselbe Prod. Durch Zusammen-schmelzen des entstandenen Prod. mit  $\text{NaCl}$  nach (2) erhält man dann die Verb. krist. Nach (2), (3) und (4) kann jedes beliebige Alkaliuranat dargestellt werden.  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  bildet sich leichter als  $\text{K}_2\text{UO}_4$ ; denn beim Erhitzen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit den äqu. Mengen  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  sind die Kristalle des entstandenen Rings fast reines  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  (was damit zusammenhängt, daß  $\text{NaCl}$  bei seiner B. weniger Wärme entwickelt als  $\text{KCl}$  und sich somit leichter zers. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 988). — 5. Durch Kochen der gelben Lsg. von  $\text{Na}_4\text{U}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  unter Entw. von Sauerstoff. HÖHNEL u. KASSNER bei POLECK (*Ber.* **27**, 1051; *J. B.* **1894**, 2385). — 6. Man erhitzt Uranmolybdat mit  $\text{NaCl}$ . L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 72). — Rötlichgelbe glänzende durchsichtige rhombische Prismen. Kombination von  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ . (110) : (110) =  $58^\circ 36'$ . Spaltbar nach m. Ziemliche Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $a\{100\}$ ; erste Mittellinie c-Achse.  $2E = 59^\circ$ . MICHEL. Schöne glänzende grünlichgelbe Blättchen, nach (4) goldgelbe Kristalle. Unl. in W., ll. in verd. Säuren mit gelber Farbe. Aus der Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , während Uranylsulfat in Lsg. bleibt. DITTE.

B. *Natriumperuranate*. a)  $\text{Na}_2\text{UO}_5$ . a) *Wasserfrei*. — Darst. und Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1150]. — Gef. 16.83 bzw. 17.10%  $\text{Na}_2\text{O}$  (ber. 17.00). OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *C.-B.* **1909** I, 1970).

β) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{K}_2\text{UO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [S. 1150]. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 292; *C.-B.* **1903** I, 1251).

	ALOY		
Na	10.08	10.12	10.30
$\text{UO}_3$	63.13	63.20	63.31
O	7.01	6.85	6.78
$\text{H}_2\text{O}$	19.75	20.10	20.04
$\text{Na}_2\text{UO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.27	100.43

b)  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{UO}_6 \cdot 9(8) \text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $2\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_4 \cdot 9(8) \text{H}_2\text{O}$ . — Enthält nach FAIRLEY 8, nach PISSARJEWSKY 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  oder  $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder wasserhaltiges Uranylperuranat in überschüssigem  $\text{NaOH}$  bei Ggw. von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bei konz. Lsgg. scheidet sich das Salz nach einigen Stunden, bei verdünnteren auf Zusatz von wenig A. ab. Man preßt zwischen Papier. FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* **31**, 133; *J. B.* **1877**, 297); MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **30**, (1897) 2902). — Gelbe schön goldglänzende Nadeln und Blättchen, welche an der Luft unter Anziehen von  $\text{CO}_2$  und Abgabe von O langsam verwittern. FAIRLEY. Gelbes kristallinisches Pulver. Unter dem Polarisationsmikroskop isotrop, regulär. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY. Verliert beim Erhitzen 3 Mol. O und etwa  $\frac{3}{4}$  des  $\text{H}_2\text{O}$  (zusammen 24.88%, ber. 25.83); in trockenem  $\text{CO}_2$  7.8% O (für 3 Mol. ber. 7.95) und sämtliches Wasser. Löst sich in W., wenig in Alkohol. Angesäuertes  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$  und andere unbeständige O-Verbb. entwickeln 3 Mol. O. Bei Ggw. von  $\text{HCl}$  löst das unveränderte Salz Gold, das geglühte nicht. Die wss. Lsg. wird beim Kochen unvollständig zers. Beim Kochen mit  $\text{NH}_3$  scheiden sich Kristallschuppen ab. FAIRLEY. Rk.-Wärme mit n.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 36497$  cal. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 108). Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , Essigsäure und Bernsteinsäure spalten  $\text{H}_2\text{O}_2$  ab. Wird die Lsg. einer abgewogenen Menge wiederholt so lange mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  geschüttelt, bis das Filtrat vom Nd. kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  mehr enthält, so findet sich im Filtrate  $\frac{2}{3}$  der durch Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildeten Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Gleichzeitig entsteht Überuransäure, kenntlich an der Farbenänderung des anfänglich orangefarbenen Nd. Das Filtrat reagiert alkal. und enthält  $\text{Al}(\text{ONa})_3$  und 10.95%  $\text{H}_2\text{O}_2$  vom Gew. des angewandten Salzes, während im Nd. 5.65%  $\text{H}_2\text{O}_2$  als  $\text{UO}_4$  bleiben.

Durch Einw. von  $H_2SO_4$  werden 16.88%  $H_2O_2$  frei gemacht. Folglich ist durch  $Al(OH)_3$  Spaltung in  $2Na_2O_2$  und  $UO_4$  eingetreten. Daher die Zus.  $(Na_2O_2)_2UO_4$ . MELIKOFF u. PISSARJEWSKY. Wahrscheinlich das Salz einer schwachen Säure  $UO(OH)(O_2H)_3$  oder  $H_4(O_2)_3UO_2$ , das in wss. Lsg. stark der Hydrolyse unterworfen ist und dabei NaOH und  $H_2O_2$  abspaltet. PISSARJEWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 42; *C.-B.* **1903** I, 803).

			FAIRLEY	Ber. für $2Na_2O_2, UO_4, 9H_2O$	PISSARJEWSKY Gefunden
$2Na_2O$	124	20.53	20.45	46.3	46.52
$UO_3$	288	47.68	47.79	7.71	7.74
3O	48	7.95	7.90		
$8H_2O$	144	23.84	23.81		
$2Na_2O, UO_3, 8H_2O$	604	100.00	99.95		

c)  $Na_2O, UO_3, UO_3, 6H_2O$ . *Natriumuranylperuranat*. — Wird bei Anwendung von nicht überschüssigem NaOH vor b) [kristallinisch?] gefällt. — A. scheidet es zuweilen als tief rotes Öl ab, das langsam kristallinisch wird. — Gef. 7.78%  $Na_2O$ , 72.84  $UO_3$ , 6.11 O (ber. 7.81, 72.54, 6.05). FAIRLEY.

C. *Natriumuranynitrat*. — Ist nicht erhältlich. MEYER u. WENDEL (*Ber.* **36**, (1903) 4055); RIMBACH (*Ber.* **37**, (1904) 461).

II. Uran, Natrium und Schwefel. A. *Natriumuranrot*. — Wurde nicht analysiert. [Vgl. Ammoniumuranrot, S. 1100.] KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

B. *Natriumuranylsulfite*. a)  $Na_2O, 3UO_3, 2SO_2$ . — Die mit  $NaHSO_3$  in Uranylнитrat-Lsg. hervorgerufene Fällung wird abgesaugt und mit wss.  $SO_2$  wie bei den K-Verbb. [S. 1153/54] behandelt. Das Filtrat wird eingedampft und die Verb. in der Luftleere getrocknet. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **311**, (1900) 1).

b)  $NaOH(UO_2)SO_3$ . — Wie das Kaliumsalz [S. 1154], nur löslicher. Fällt erst nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen nieder. — Das neben konz.  $H_2SO_4$  getrocknete Salz enthält noch 1 bis 2 Mol.  $H_2O$ . SCHELLER (*Ann.* **144**, 240; *J. B.* **1867**, 248).

	KOHLSCHÜTTER			Wasserfrei		SCHELLER
a)	Berechnet	Gefunden	b)			
Na	4.36	4.40	Na	23	5.87	5.72
U	68.31	67.81	U	240	61.23	61.03
S	6.07	6.30	H	1	0.25	
			S	32	8.16	7.95
			6O	96	24.49	
			$NaOH(UO_2)SO_3$	392	100.00	

c)  $Na_2O, UO_3, SO_2$ . — Aus den Lsgg., die unter den beim  $NH_4$ -Salz [S. 1102] angegebenen Bedingungen entstanden, ließ sich beim Einengen nichts isolieren. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **311**, (1900) 1).

d)  $Na_2O, 2UO_3, 3SO_2$ . — Wie nach Darst. (1) beim K-Salz [S. 1154]. — Gef. 4.83% Na, 58.06 U, 11.52 S (ber. 5.54, 57.83, 11.57). KOHLSCHÜTTER.

C. *Natriumuranylsulfat*.  $Na_2(UO_2)(SO_4)_2, 3H_2O$ . —  $UO_2(OH)_2$  wird mit 2 Mol.  $NaHSO_4$  gut zusammengerieben, einige Zeit sich selbst überlassen und mit W. aufgenommen. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 1171; *C.-B.* **1905** I, 919).

III. Uran, Natrium und Halogene. A. *Uran, Natrium und Fluor*. a) *Natriumuranofluorid*.  $NaUF_5$  (?) — Die mit Ameisensäure oder Oxalsäure versetzte Lsg. von b,  $\alpha$ ) verhält sich im direkten Sonnenlichte ganz wie das Kaliumsalz [S. 1157]. Der Nd. verwandelt sich beim Erhitzen auf Platinblech unter Verlust von Fl und Aufnahme von O in  $Na_2U_2O_7$ , ohne dabei zu schmelzen. Etwas l. in W. mit grüner Farbe. BOLTON.

b) *Natriumuranlyfluoride*.  $\alpha$ )  $\text{Na}(\text{UO}_2)\text{F}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha^1$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Beim Umkristallisieren von  $\alpha^2$ ) in kleinen, nicht verwitternden Kristallen. BOLTON.

$\alpha^2$ ) Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Kristallisiert zuweilen beim Verdunsten eines Gemenges von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NaFl}$ , oder einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  in  $\text{HFl}$  neben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , am besten, wenn man die Bestandteile im richtigen Verhältnis anwendet. Wird die Lsg. erwärmt, so kristallisiert  $\text{NaFl}$  für sich. Beim Umkristallisieren erhält man meistens  $\alpha^1$ ). — Große Tafeln. BOLTON. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.0270:1:0.5222$ .  $\beta = 94^\circ 51'$ . Tafelförmige Kristalle nach  $a\{100\}$ , mit  $m\{110\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ ,  $x\{13\bar{2}\}$ ; stets Zwillinge nach  $a$ .  $(110):(100) = 45^\circ 40'$  ( $11\bar{1}):(100) = 69^\circ 20'$ ;  $(11\bar{1}):(11\bar{1}) = 51^\circ 20'$ ;  $(11\bar{1}):(110) = 56^\circ 11'$ ;  $(13\bar{2}):(100) = 82^\circ 22'$ ;  $(13\bar{2}):(110) = 57^\circ 59'$ . VON LANG bei BOLTON und *Privatmitteilung* bei GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 597). Verliert bei  $100^\circ$  die Hälfte des  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 8.4%; ber. 8.5). Schm. beim Erhitzen und geht dann in  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  über. Verhält sich sonst wie  $\text{K}_3(\text{UO}_2)\text{F}_5$  [S. 1158]. BOLTON.

$\alpha^1$	BOLTON			$\alpha^2$	BOLTON		
U	240	61.85	61.3	Na	23	5.42	6.2
3Fl	57	14.69	15.1	U	249	56.60	56.9
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$	91	23.46		$3\text{Fl}, 2\text{O}, 4\text{H}_2\text{O}$	161	37.98	
$\text{Na}(\text{UO}_2)\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	388	100.00		$\text{Na}(\text{UO}_2)\text{F}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	424	100.00	

$\beta$ )  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)\text{F}_6$ . — Analog der K-Verb. [S. 1159] aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{NaFl}$  bei Zusatz von wenig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Wegen der geringen Löslichkeit des  $\text{NaFl}$  etwas schwer rein zu erhalten. — Goldgelbe stark glänzende Kristalle. — Gef. 35.08%  $\text{NaFl}$ , 56.80  $\text{UO}_2$ , 8.11  $\text{Fl}$  (ber. 35.15, 56.90, 7.95). DITTE (*Compt. rend.* 91, (1880) 167; *Ann. Chim. Phys.* [6] 1, (1884) 345). [Vgl. jedoch das K-Salz, S. 1159.]

c)  $\text{NaFl}, \text{UO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Bei der Einw. von wss.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Na}(\text{UO}_2)\text{F}_3$  bei  $60^\circ$  bis  $70^\circ$ . — Gelber körniger Nd. Verliert bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , zers. sich über  $100^\circ$ . LORDKIPANIDSE (*J. russ. phys. Ges.* 32, 283; *C.-B.* 1900 II, 525).

B. *Uran, Natrium und Chlor*. a) *Natriumuranochlorid*.  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ . — Durch Erhitzen von  $\text{NaCl}$  im Dampfe von  $\text{UCl}_4$  bei Dunkelrotglut. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 264; *Compt. rend.* 122, 1088; *J. B.* 1896, 606; *Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 266). Großer Überschuf von  $\text{NaCl}$  ist vorteilhaft. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] 12, (1907) 59). — Apfelgrün. Kristallinisch. Schm. gegen  $390^\circ$ . Gibt in geschm. Zustande fast gar keine Dämpfe ab. Wird durch A. zers. Weniger hygroskopisch und zersetzlich als  $\text{UCl}_4$ . L. in Wasser. MOISSAN. Kaum zerfließlich. Besitzt deutlich die Eigenschaften des  $\text{UCl}_4$  und verhält sich wie dessen Lsg. in  $\text{NaCl}$ . COLANI.

b)  $\text{Na}_2\text{UCl}_6 \cdot \text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Zufällig einmal erhalten durch Verdampfen einer wss. Lsg. von  $\text{UCl}_4$ , welche aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  dargestellt war und  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  enthielt. — Gelblichgrüne Kristalle. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* 34, 375; *C.-B.* 1902 II, 99).

c) *Natriumuranylechlorid*.  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)\text{Cl}_4$ . — Darst. und Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1160]. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] 25, 153; *C.-B.* 1901 I, 608; *Rech. sur l'U et ses composés*, Thèse 21, Toulouse (Paris) 1901, 28).

a)	MOISSAN			Berechnet	ALOY Gefunden	
Na	9.21		10.10	c)		
U	48.08	47.9	47.7	U	52.1	51.8
Cl	42.68	42.3	42.4	Cl	30.8	30.9
$\text{Na}_2\text{UCl}_6$	99.97		100.31			52.0
						31.0

0.512 bzw. 0.601 g  $\text{NaCl}$  verbrauchen bei der B. von c) 1.44 bzw. 1.82 g  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  (ber. 1.55 bzw. 1.92). ALOY.

C. Uran, Natrium und Brom. Natriumuranobromid.  $\text{Na}_2\text{UBr}_6$ . — Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{K}_2\text{UBr}_6$ . Dunkler grün als  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ . ALOY (Bull. soc. chim. [3] 21, (1899) 264; These 21).

U	Berechnet	ALLOY	
		Gefunden	
	31.3	30.7	30.9
Br	62.6	61.8	62.0

0.525 bzw. 1.104 g NaBr verbrauchten bei der B. von  $\text{Na}_2\text{UBr}_6$  1.350 bzw. 2.728 g UBr<sub>6</sub> ber. 1.4 bzw. 2.98). ALOY.

IV. Uran, Natrium und Phosphor. A. Natriumuranophosphate. a)  $\text{NaU}_2(\text{PO}_4)_3$ . — 1. Durch Erhitzen von  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$  mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  bei niedriger Temp. — 2. Ebenso mit großem Überschuß von  $\text{UCl}_4$ . — 3. Durch Schmelzen von viel  $\text{UO}_2$  in Natriummetaphosphaten bei Ggw. von NaCl. Mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  allein keine einheitliche Verb. — 4. Analog Darst. (1) des K-Salzes [S. 1162] bei lebhafter Rotglut bis zur Verdampfung des überschüssigen NaCl. — Schöne dunkelgrüne Kristalle. COLANI. Monoklin prismatisch;  $a:b:c = 2.5605:1:1.1918$ ,  $\beta = 101^\circ 3'$ . Meist tafelförmig nach  $a\{100\}$ , mit  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\chi\{311\}$ .  $(100):(001) = 78^\circ 57'$ ;  $(110):(100) = 68^\circ 18'$ ;  $(111):(001) = 49^\circ 3'$ ;  $(111):(100) = 66^\circ 43'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(001) = 54^\circ 3'$ ;  $(11\bar{1}):(100) = 79^\circ 50'$ ;  $(311):(100) = 43^\circ 52'$ . Ebene der optischen Axen  $b\{010\}$ ; eine der Axen ist normal zu a. DE SCHULTEN bei COLANI. [Vgl. a. P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1908. II, 848).] Praktisch unl. in sd.  $\text{HNO}_3$ . COLANI.

		COLANI			
		nach (1)	(2)	(3)	(4)
$\text{Na}_2\text{O}$	3.9			3.7	
$\text{UO}_2$	69.0	67.9	67.7	68.0	68.4
$\text{P}_2\text{O}_5$	27.0	27.2	27.0	27.1	26.9
$\text{Na}_2\text{O}, 4\text{UO}_2, 3\text{P}_2\text{O}_5$	99.9			99.7	

b)  $\text{Na}_2\text{U}(\text{PO}_4)_2$ . — 1. Nach Darst. (1) von a) bei Anwendung gleicher Teile  $\text{UO}_2$  und Natriumphosphat und eines großen Überschusses an NaCl. — 2. Besser durch Einw. von 1 Mol.  $\text{UP}_2\text{O}_7$  auf 1 Mol.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  bei Ggw. von viel überschüssigen NaCl. — 3. Nach Darst. (4) von a) bei Anwendung eines  $\text{CO}_2$ -Stromes, der weniger gut, nur in einer Waschflasche mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet ist. — Smaragdgrüne, durchscheinende rhombische Kristalle. COLANI. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.6766:1:0.4006$ . Kombination von  $m\{110\}$  und  $o\{111\}$ .  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 38^\circ 2'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 57^\circ 36'$ ;  $(111):(110) = 54^\circ 26'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{0}) = 77^\circ 30'$ . DE SCHULTEN bei COLANI. [Vgl. a. P. GROTH (a. a. O., 847).] L. in Säuren COLANI.

		COLANI			
		nach (1)	(2)	(3)	(4)
$\text{Na}_2\text{O}$	13.0	9.7		11.1	11.2
$\text{UO}_2$	57.1	59.3	59.5	58.5	57.8
$\text{P}_2\text{O}_5$	29.8	30.6	29.4	30.0	30.2
$\text{Na}_2\text{O}, \text{UO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$	99.9	99.6		99.6	99.2

Kleine Beimengungen von a). COLANI.

c)  $\text{Na}_{12}\text{U}_3(\text{PO}_4)_3$ . —  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  gibt mit  $\text{UO}_2$  [wie?] die Verb. c). — Grüne, durchscheinende Kristalle. COLANI. Rhombisch;  $a:b:c = 0.5753:1:0.2157$ . Kombination von vorherrschend  $r\{101\}$ , untergeordnet  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ .  $(110):(\bar{1}\bar{1}\bar{0}) = 59^\circ 52'$ ;  $(110):(101) = 72^\circ 18'$ ;  $(101):(\bar{1}\bar{0}\bar{1}) = 41^\circ 4'$ . DE SCHULTEN bei COLANI. [Vgl. a. P. GROTH (a. a. O., 848).] L. in Säuren. COLANI.

		COLANI	
$\text{Na}_2\text{O}$	21.1	22.3	
$\text{UO}_2$	46.4	45.0	45.0
$\text{P}_2\text{O}_5$	32.3	32.6	32.9
$6\text{Na}_2\text{O}, 3\text{UO}_2, 4\text{P}_2\text{O}_5$	99.8	99.9	

B. *Natriumuranlylphosphate*. a) *Natriumuranlylorthophosphate*. a) *Von zweifelhafter Zusammensetzung*. — Wird überschüssiges  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zu  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  oder letzteres zu überschüssigem  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  gefügt, so fällt ein dunkelgelber zusammengeballter Nd., der sich in überschüssigem  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  fast ganz wieder löst. — Der Nd. löst sich nicht in Wasser; Essigsäure zers. und zieht  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  aus. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **43**, 329; *J. B.* **1847/1848**, 419). — WERTHER stellte die Formel  $2\text{Na}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot (\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf (gef. 14.45%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 18.84  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , 5.83  $\text{H}_2\text{O}$ ; ber. 14.99, 18.48, 5.7), übersah aber, daß die gef. 69.41%  $\text{UO}_3$  der Formel nicht entsprechen (ber. 76.03). Vielleicht ist der Nd. ein Gemenge. Jedenfalls ist dies der Fall mit dem bei teilweisem Lösen des Nd. in NaOH bleibenden Rückstande. WERTHER. — Über eine Verb. oder ein Gemenge von Uranlylphosphat und Natriumphosphat, das zu Fluoreszenzversuchen dient, s. STOKES (*Chem. N.* **7**, 147; *J. B.* **1863**, 106). —  $\text{UO}_3$  bildet mit  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4$  in der innern Lötrohrflamme ein (besonders nach dem Abkühlen) schön grünes Glas, in der äußern auf Pt ein in der Hitze gelbes, nach dem Erkalten blaß grünlichgelbes. BERZELIUS.

β)  $\text{Na}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Konnte nach der beim Ammonium- und K-Salz [S. 1130 u. 1163] angewandten Methode nicht erhalten werden. Es bildete sich  $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . LIENAU (*Dissert.*, 25).

γ)  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ . —  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  löst große Mengen  $\text{UO}_3$  und gibt, wenn man nicht den Sättigungspunkt erreicht hat, nur wasserlösliche Prodd.; bei genügender Menge des  $\text{UO}_3$  läßt sich durch W. die Verb. in dendritischen Kristallen, öfters mit kubischen Einschlüssen, isolieren.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  erzeugt dieselben Kristalle, denen ein wenig Natriumuranat beigemischt ist. OUVARD (*Compt. rend.* **110**, 1336; *J. B.* **1890**, 497).

b) *Natriumuranlylpyrophosphate*. a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Der aus Uranyl-salzen durch  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  gefällte Nd. löst sich in überschüssigem  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit rein gelber Farbe. Die Lsg. läßt sich zum dicken Gummi einengen, ohne zu kristallisieren, und wird weder durch  $\text{H}_2\text{S}$  noch durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gefällt. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **65**, 163; *J. B.* **1847/48**, 353). L. in W. Wird aus dieser Lsg. durch Ammoniumsulfid nicht gefällt und bleibt auch beim Kochen in Lsg. — Der in einer Uranyl-salz-Lsg. durch  $\text{NH}_3$  und gelbes Ammoniumsulfid erzeugte braune Nd. von  $\text{UO}_2\text{S}$  löst sich leicht und völlig in  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. Diese Lsg. bleibt sowohl bei längerem Stehen als auch bei längerem Kochen vollständig klar. KOH erzeugt in ihr keinen Niederschlag. BUCHNER (*Arch. Pharm.* **221**, (1883) 118).

β)  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — Durch Zusammenschmelzen von  $\text{UO}_3$  mit  $\text{NaPO}_3$ . — Schwefelgelbe glänzende monokline Prismen, schiefe Auslöschung bei  $30^\circ$ . Bei Ggw. von NaCl werden größere Kristalle erhalten. OUVARD.

V. Uran, Natrium und Bor. —  $\text{UO}_3$  gibt mit Borax in der innern Lötrohrflamme unter Reduktion zu  $\text{UO}_2$  ein schmutzig grünes Glas, das bei Anwendung von genügend  $\text{UO}_3$  durch schwaches stoßweises Blasen schwarz wird. In der äußern Flamme wird auf Pt ein dunkelgelbes Glas erhalten. BERZELIUS.

VI. Uran, Natrium und Kohlenstoff. A. *Natriumrankarbonate*. a) *Lötrohrreaktionen*. —  $\text{U}_3\text{O}_8$  oder  $\text{UO}_3$  löst sich vor dem Lötrohr auf Kohle nicht in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , erteilt jedoch einer größeren Menge von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , indem sich Natriumuranat darin verteilt, eine (auch im Reduktionsfeuer bleibende) gelbbraune Farbe und zieht sich bei größeren Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  damit in die Kohle, ohne Reduktion. BERZELIUS.

b) *Natriumuranlylkarbonat*.  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ . — 1. Der durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Lsgg. von Uranyl-salzen erzeugte Nd. löst sich im Überschuß mit gelber Farbe. EBELMEN. Man röst Pechblende, pulvert sie fein, verdampft mit einem Gemische von  $\text{HNO}_3$  und HCl zur scharfen Trockne, erhitzt den wss. Auszug mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , läßt erkalten und dampft die Lsg. ein. ANTHON (*Dingl.* **156**, 207, 288; *J. B.* **1860**, 698). — 2. Man dampft die Lsg. von Natriumuranat in erwärmtem wss.  $\text{NaHCO}_3$  zur Kristallisation ein. EBELMEN. Man leitet durch die Suspension von  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gewaschenes  $\text{CO}_2$ , erhitzt die gelbe Lsg., um etwa vorhandenes  $\text{CaCO}_3$  abzuscheiden, filtriert und dampft ein. JENI (*C.-B.* **1871**, 220). — Kristallrinden. EBELMEN. Zitronengelbes körniges Kristallpulver. ANTHON. Verliert bei gelindem Erhitzen etwas  $\text{H}_2\text{O}$ ;

färbt sich bei weiterem Erhitzen noch vor der Glühhitze licht ziegelrot und verliert dabei viel  $\text{CO}_2$ , bei Rotglut noch mehr, aber selbst bei halbstündigem Rotglühen nicht alles. ANTHON. Erhitzt man unter Umrühren bis zur gleichmäßigen hellziegelroten Färbung, so zieht W. aus dem Rückstande  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus und läßt reines  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  zurück. JENI. Löst sich nur langsam in W. und liefert bei  $15^\circ$  eine gesättigte Lsg. von D. 1.161. ANTHON.

			ANTHON
$2\text{Na}_2\text{O}$	124	22.79	22.9
$\text{UO}_3$	288	52.94	52.7
$3\text{CO}_2$	132	24.27	23.7
$(\text{H}_2\text{O})$			0.7)
$2\text{Na}_2\text{O}, \text{UO}_3, 3\text{CO}_2$	544	100.00	100.0

B. *Natriumuranylacetat*. a) *Allgemeines*. — Aequ. Leitfähigkeit (alle Zahlen mit  $10^9$  multipliziert) eines Gemisches von Natriumacetat mit Uranylacetat:

$$\lambda_{\text{Na}} \frac{1}{3} (\text{Aequ. NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 8.316 + \lambda_{\text{U}} \left( \frac{1}{n} \text{Aequ. UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \right)$$

	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$
$\lambda_{\text{U}} =$	1.016	0.6469	0.4222	0.2742	0.1738	0.1051	0.0631
Berechnet	9.332	8.9629	8.7382	8.5902	8.4898	8.4211	8.3791
Gefunden	7.585	8.032	8.177	8.179	8.210	8.211	8.210

$$\lambda_{\text{Na}} \left( \frac{1}{16} \text{Aequ. NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \right) = 1.205 + \lambda_{\text{U}} \left( \frac{1}{n} \text{Aequ. UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \right)$$

	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$
$\lambda_{\text{U}} =$	0.6449	0.4185	0.2700	0.1685	0.1043	0.0633
Berechnet	1.8499	1.6235	1.4750	1.3735	1.3093	1.2684
Gefunden	1.430	1.319	1.255	1.224	1.210	1.204

Da die gef. Werte kleiner sind als die ber., sogar kleiner als die von reinem Natriumacetat, so liegen Komplex-Ionen vor. [Genauerer und Bestätigung dieser Annahme durch kryoskopische Verss., Unterss. über die Verdünnungswärmen der Salze, die sich der systematischen Wiedergabe entziehen, und graphische Darst. obiger Zahlen siehe im Original. Dort auch Unters. der Salze anderer organischer Säuren.] DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 499).

b)  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . — Schon früher von DUFLOS erhalten. — Wird wie  $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  [S. 1141] dargestellt. — Tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, gewöhnlich {111} mit Zuspitzung der Ecken durch {110} [vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1910, III, 78), selten {100}], JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner., Beilage* **23**, (1907) 243); untergeordnet {111}, GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien* 1858, 151); auch Rhombendodekaeder. C. VON HAUER (*Pogg.* **125**, (1865) 149). Zwillinge nach {111}, {211}, {110}. Gelb mit grüner FLUORESZENZ. JOHNSEN. Drehungsvermögen für D  $148^\circ$ . MARRBACH (*Pogg.* **94**, (1855) 422). Brechungsindex für Na:  $n = 1.5014$ . JOHNSEN. Optische Anomalien: WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 409). D. 2.562, JOHNSEN; WERTHEIM. 2.55. BOEDEKER u. GIESECKE (*Die Beziehungen zwischen Dichte und Zus. bei festen und liquiden Stoffen*, Leipzig 1860; *J. B.* 1860, 17). Beim Glühen hinterbleiben  $67.52\%$   $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . (Mittel aus 3 Verss.; ber. 67.54). WERTHEIM. Die verd. wss. Lsg. verändert sich nicht bei monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslichte. Beim Kochen am Rückflußkühler scheidet sich (mit um so besserer Ausbeute, je verdünnter die Lsg. ist) ein deutlich kristallinisches gelbes Pulver aus, wahrscheinlich durch etwas  $\text{Na}_2\text{O}$  verunreinigtes  $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . [Über das Verhalten der wss. Lsg. beim Eindampfen vgl.  $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{UO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  (S. 1174).] ZEHENTER (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

			WERTHEIM
$\text{Na}_2\text{O}$	62.4	6.61	6.44
$2\text{UO}_3$	576	60.99	60.36
$3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$	306	32.40	31.88
$\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	944.4	100.00	98.68

C. *Natriumuranoxalate*. a) *Natriumuranooxalate*. a) *Von unbekannter Zusammensetzung*. — Rossi (*Beitr. zur Kenntn. des vierwertigen Urans, Dissert., München 1902*, 34) beschreibt ein Na-Salz von  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  [S. 1135] von wenig einheitlichem Aussehen, das nicht analysiert und näher untersucht wurde.

β)  $Na_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$ . — Wie das  $NH_4$ -Salz [S. 1142]. — Gef. 4.31% Na, 43.26 U, 10.79 C (ber. 4.15, 43.19, 10.82). Rossi.

b) *Natriumuranyloxalat*. α) *Allgemeines*. — Aequ. Leitfähigkeit [vgl. B, a)] eines Gemisches von Uranyloxalat und Natriumoxalat nach DITTRICH:

	$\lambda_{Na}$		$\lambda_U$	berechnet	gefunden	
$\frac{1}{128}$ [ $\frac{1}{2}Na_2C_2O_4$ ]	0.8243	+	$\frac{1}{128}$ [ $\frac{1}{2}(UO_2)C_2O_4$ ]	0.0558	0.8801	0.6816
$\frac{1}{128}$ "	0.8243	+	$\frac{1}{256}$ "	0.0296	0.8539	0.7310
$\frac{1}{128}$ "	0.8243	+	$\frac{1}{512}$ "	0.0164	0.8407	0.7676
$\frac{1}{128}$ "	0.8243	+	$\frac{1}{1024}$ "	0.0093	0.4223	0.7888
$\frac{1}{256}$ "	0.4130	+	$\frac{1}{128}$ "	0.0558	0.4688	0.3563
$\frac{1}{256}$ "	0.4130	+	$\frac{1}{256}$ "	0.0296	0.4426	0.3523
$\frac{1}{256}$ "	0.4130	+	$\frac{1}{512}$ "	0.0164	0.4294	0.3798
$\frac{1}{256}$ "	0.4130	+	$\frac{1}{1024}$ "	0.0093	0.4223	0.3976
$\frac{1}{512}$ "	0.2104	+	$\frac{1}{128}$ "	0.0558	0.2662	0.2085
$\frac{1}{512}$ "	0.2104	+	$\frac{1}{256}$ "	0.0296	0.2400	0.1909
$\frac{1}{512}$ "	0.2104	+	$\frac{1}{512}$ "	0.0164	0.2268	0.1871
$\frac{1}{512}$ "	0.2104	+	$\frac{1}{1024}$ "	0.0093	0.2197	0.1948

β)  $Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ . — 1. Wie das  $NH_4$ - und K-Salz [S. 1143 u. 1167]. — 2. Nach der Methode von EBELMEN [S. 1143], die beim K-Salz nicht zum Ziele führt. Weniger rein als nach (1); muß mehrfach umkristallisiert werden. — Dünne feine glitzernde Blättchen. Gelb ins Grüne spielend. Nach (2) matte glanzlose Krusten. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig) 1898*, 51). Mol. ( $\mu$ ) und äq. ( $\lambda$ ) Leitfähigkeit von Lsgg. mit v l auf 1 g-Mol.:

	32	64	128	256	512	1024
v						
$\mu$	131.9	144.9	153.7	163.4	172.2	181.5
$\lambda$	66.0	72.5	76.9	81.7	86.1	90.8

$\lambda_{1024} \cdot \lambda_{32} = 24.8$ , sodaß die Säure zweibasisch, die Verb. also komplex ist. Überführungszahlen für das Anion aus  $C_2O_3$ :  $n = 0.15$ , aus  $UO_3$ :  $n = 0.08$ , sodaß also die U-Ionen mit denen des  $C_2O_3$  wandern; an der Kathode wird U durch NaOH gefällt. LIENAU (*Dissert.*, 59).

	nach	(1)	LIENAU	(2)	
$Na_2O$	10.78	10.55	10.59	10.39	10.44
$UO_3$	49.90	49.58	49.61	49.83	49.82
$C_2O_3$	25.00	25.00	25.10	25.02	24.94
$H_2O$	14.32				
$Na_2O, UO_3, 2C_2O_3, 4H_2O$	100.00				

D. *Natriumuranyltratarat*. — Aequ. Leitfähigkeit [vgl. B, a)] eines Gemisches von Uranyltratarat mit Natriumtratarat nach DITTRICH:

	$\lambda_{Na}$		$\lambda_U$	berechnet	gefunden	
$\frac{1}{32}$ [ $\frac{1}{2}Na_2H_4C_4O_6$ ]	2.5610	+	$\frac{1}{32}$ [ $\frac{1}{2}(UO_2)H_4C_4O_6$ ]	1.1690	3.7300	2.209
$\frac{1}{32}$ "	2.5610	+	$\frac{1}{64}$ "	0.7365	3.2975	2.324
$\frac{1}{32}$ "	2.5610	+	$\frac{1}{128}$ "	0.4526	3.0136	2.416
$\frac{1}{32}$ "	2.5610	+	$\frac{1}{256}$ "	0.2687	2.8297	2.499
$\frac{1}{32}$ "	2.5610	+	$\frac{1}{512}$ "	0.1555	2.7165	2.513
$\frac{1}{32}$ "	2.5610	+	$\frac{1}{1024}$ "	0.0880	2.6490	2.521

## Uran und Baryum.

I. Uran, Baryum und Sauerstoff, auch Schwefel. A. *Baryumuranate*.

a)  $\text{BaU}_2\text{O}_7$ . *Baryumdiuranat*. — 1. Man fällt die sd. Lsg. von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  durch überschüssiges  $\text{NH}_3$ , wäscht den Nd. schnell mit sd. W., bevor sich  $\text{BaCO}_3$  beimengt, trocknet und glüht. ARFVEDSON. Mit  $\text{BaU}_2\text{O}_7$  fällt auch  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  nieder. BERZELIUS. — 2. Man fällt  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  durch überschüssiges Barytwasser und wäscht aus, so lange das W. noch Ba aufnimmt. BERZELIUS. WERTHEIM fällt Uranylacetat mit nicht ganz hinreichendem Barytwasser, um der Verunreinigung durch  $\text{BaCO}_3$  vorzubeugen. KÜHN (*Ann.* **41**, (1842) 337) kocht  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  mit einem großen Überschuß von Barytwasser. — 3. Man glüht Baryumuranylacetat. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 220). — 4. Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{CaU}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{CaUO}_4$  (S. 1188), aber sehr schnell krist. zu erhalten. DITTE. — Gelbrot, nach dem Pulvern pomeranzengelb. Gibt beim Glühen in H W. ab und läßt ein bei gewöhnlicher Temp. entzündliches Gemenge von  $\text{UO}_2$  und  $\text{BaO}$  zurück. BERZELIUS.

			BERZELIUS nach (2)	WERTHEIM (2) u. (3)	KÜHN (2)
BaO	153	20.99	21.19	21.43	31.6
$2\text{UO}_3$	576	79.01	78.81	77.89	
$\text{BaO}, 2\text{UO}_3$	729	100.00	100.00	99.32	

KÜHN betrachtet die nach (2) dargestellte Verb. als  $\text{BaUO}_4$  (ber. 32.24% BaO). Wahrscheinlicher enthielt sie  $\text{BaCO}_3$ .

b)  $\text{BaUO}_4$ . *Normales Baryumuranat*. — 1. Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{CaUO}_4$  [S. 1188]; aber sehr schnell kristallisiert zu erhalten. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 991). — 2. Wird die Lsg. des  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  mit etwas  $\text{BaCl}_2$  versetzt und die Fl. mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  behandelt, so fällt sofort dunkelgelbes  $\text{BaUO}_4$  aus. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **148**, 1769; *C.-B.* **1909** II, 503). — [Vgl. a. bei a.)]

B. *Baryumperuranate*. a)  $\text{BaUO}_5$ . — Darst. u. Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1150]. — Gef. 33.44 bzw. 33.70% BaO (ber. 33.66). OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *C.-B.* **1909** I, 1970).

b)  $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2, 9\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{BaCl}_2$  und der Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes [S. 1085]. Man trocknet über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Natronkalk. — Gelbe Flocken, nach dem Trocknen kristallinisch; isotrop. Gibt [vgl. c)] bei Zers. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10.78%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bei Zers. mit  $\text{CO}_2$  6.87%, d. h.  $\frac{2}{3}$  der Gesamtmenge. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 899).

c)  $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Umsetzung von  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4, 9\text{H}_2\text{O}$  [S. 1176] mit  $\text{BaCl}_2$ , Trocknen über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Natronkalk. — Orangefarben. Kristallinisch. Unter dem Polarisationsmikroskop isotrop, regulär und tetragonal.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spaltet  $\text{H}_2\text{O}_2$  ab (gef. 12.8%). Durch Behandeln der Suspension in W. mit  $\text{CO}_2$  bildet sich einerseits  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ , andererseits freie Peruransäure, die mit  $\text{CO}_2$  keine Spur von  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefert. Die Zers. ist von einem scharfen Farbenumschlag von Orange in Gelb begleitet. Im Filtrat finden sich 8.35%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , d. h.  $\frac{2}{3}$  der durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Freiheit gesetzten Gesamtmenge. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.

	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY		c)	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Ba	14.59	14.87	Ba	34.86	35.24
U	51.12	51.44	U	30.53	30.32
$\text{H}_2\text{O}_2$	10.86	10.78	$\text{H}_2\text{O}_2$	12.97	12.80

C. *Baryumuranilsulfide*. a) *Braunes*. — Man fällt alkoh.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  durch überschüssiges wss. BaS, wäscht den dunkelbraunroten Nd. schnell und bei möglichstem Luftabschluß durch Dekantieren mit 80- bis 90° eig. A., trocknet ihn nur teilweise in der Luftleere, füllt mit dem noch von A. durchfeuchteten Nd. ein Glas fast ganz und verschließt es hermetisch. — Wird an der Luft sehr bald ziegelrot [c]?. L. in HCl unter Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  und milchiger Trübung durch abgeschiedenen S. Der in wss. Lsg. gebildete Nd. wird beim Waschen an der Luft, besonders bei Anwendung von w. W. schön hellorange-farben, anscheinend durch B. eines Baryumuranats. REMÉLÉ (*Pogg.* **124**, (1865) 159).

b) *Grünes*.  $6\text{BaS}\cdot\text{UO}_3\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (?). — Die schwarze Lsg. des  $\text{UO}_3\text{S}$  in wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  [S. 1090] gibt mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  einen schmutzig grünen Nd. Mit möglichst k. W. (warmes färbt schmutziggelb) schnell zu waschen und in der Luftleere zu trocknen. — Gerät beim Erhitzen, auch nur auf 200°, plötzlich ins Glühen. Liefert beim Glühen im Tiegel viel S; der Rückstand, der u. a.  $\text{BaSO}_4$  enthält, ist immer ungleichmäßig gefärbt. HCl entwickelt viel  $\text{H}_2\text{S}$  und scheidet gleichzeitig S ab. Der frisch gefällte Nd. geht bei Berührung mit W. und Luft in a) über, während die Fl. sich durch aufgelöstes BaS stark grün färbt[?]. REMÉLÉ.

c) *Baryumuranrot*. α) *Von zweifelhafter Zusammensetzung*. — In dem durch Kochen von Ammoniumuranrot [S. 1100] mit wss.  $\text{BaCl}_2$  erhaltenen roten Prod. fand PATERA 17.54% Ba, 60.85 U, 1.31 S, 6.59  $\text{H}_2\text{O}$ . Er betrachtet es als analog der entsprechend erhaltenen K-Verb. [S. 1152], jedoch enthielt nach ihm α) viel  $\text{BaCO}_3$  beigemischt.

β)  $2\text{BaO}\cdot 5\text{UO}_3\cdot \text{H}_2\text{S}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . β<sup>1</sup>) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus β<sup>2</sup>) durch Trocknen bei 100°. — Bei 165° Gewichtsverlust von 4.47% (ber. für 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  4.50). KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

β<sup>2</sup>) *Mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — 100 ccm einer in 1 l 50 g  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  enthaltenden Lsg. werden allmählich unter Umschütteln mit so viel  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. versetzt, daß schwach saure Rk. bestehen bleibt. Es sind dazu etwa 50 ccm eines 3%igen Barytwassers erforderlich. In die Fl. mit der Abscheidung wird ein kräftiger  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom eingeleitet. Nach kurzer Zeit schöner dunkelroter Nd., der sich auch bildet, wenn man nur so viel Barytwasser anwendet, daß eben Abscheidung beginnt, von den wenigen Flocken filtriert, und in das klare gelbe Filtrat  $\text{H}_2\text{S}$  einleitet. Der Nd. wird abgesaugt, nochmals in W. aufgerührt (Einleiten von  $\text{CO}_2$  befördert das Absetzen) und durch Dekantieren gewaschen. Durch weitere Behandlung wie bei der gelben K-Verb. [S. 1153] nimmt das Prod. eine dunklere, unscheinbare Farbe an, beim späteren Behandeln mit  $\text{CO}_2$  aber tritt die leuchtende karminrote Farbe wieder hervor. Man trocknet an der Luft. — Beständig gegen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , W., usw. Daher vielleicht als Malerfarbe geeignet. KOHLSCHÜTTER.

β <sup>1</sup> )	KOHLSCHÜTTER				β <sup>2</sup> )	KOHLSCHÜTTER	
	Berechnet	Gefunden				Berechnet	Gefunden
Ba	14.58	14.37	14.56	14.52	Ba	13.93	13.79
U	62.96	62.98	63.95	63.61	U	60.12	60.28
S	3.36	3.23	2.94		S	3.21	3.33

II. Uran, Baryum und Halogene, auch Phosphor. A. *Baryumuranilfluorid*.  $\text{Ba}_3(\text{UO}_2)_2\text{Fl}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Die Lsg. von  $\text{K}_2(\text{UO}_2)\text{Fl}_5$  [S. 1158] gibt mit  $\text{BaCl}_2$  einen voluminösen, allmählich kristallinisch werdenden Nd., der mit k. W. zu waschen und bei 100° zu trocknen ist. Enthält das Kaliumsalz freies KFl, so mischt sich dem Nd.  $\text{BaFl}_2$  bei. — Orange-gelb. Beim Erhitzen im Rohr entweicht W. und bei höherer Temp. HFl. Schmilzt während der Zers. nicht. Heißes W. löst nur Spuren. Verd. Säuren lösen leicht.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt aus dieser Lsg.  $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{NH}_3$  scheidet aus dem Filtrat Ammoniumuranat ab. BOLTON.

BOLTON (Mittel)			
3Ba	411	34.80	34.60
2U	480	40.64	41.45
4O	64	5.42	
10Fl	190	16.09	15.90
2 $\text{H}_2\text{O}$	36	3.05	3.40
$\text{Ba}_3(\text{UO}_2)_2\text{Fl}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1181	100.00	

B. *Baryumuranchloride*. a) *Baryumuranochlorid*.  $\text{BaUCl}_6$ . — Darst. analog der des  $\text{K}_2\text{UCl}_6$  [S. 1159]. Das  $\text{BaCl}_2$  ist vorher in trockenem  $\text{HCl}$  (wegen seiner geringen Beständigkeit) zu trocknen. — Dunkler grün als  $\text{K}_2\text{UCl}_6$ . Schmelzbar ohne Entw. von Dämpfen. Hygroskopisch. Die grüne wss. Lsg. oxydiert sich an der Luft schwer (erst in mehreren Tagen ist die Umwandlung in b) vollständig); dissoziiert schon bei gewöhnlicher Temp. und scheidet beim Konzentrieren nicht a) ab. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Rech. sur l'U et ses composés, Thèse 21, Toulouse (Paris) 1901*, 18).

		ALLOY	
Ba	23.2	23.1	23.3
U	40.6	40.0	40.1
Cl	36.1	36.8	36.2
$\text{BaUCl}_6$	99.9	99.9	99.6

b) *Baryumuranichlorid*. — S. unter a).

C. *Baryumuranphosphate*. a) *Baryumuranophosphat*.  $\text{BaU}(\text{PO}_4)_2$ . — 1. Wie  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$  [S. 1189]. Um B. von  $\text{UO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$  zu vermeiden und ein homogenes Prod. zu erhalten, ist sehr starkes Erhitzen notwendig. — 2. Durch Schmelzen einer Mischung von 1 T.  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ , 3 T.  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und 10 T. wasserfreiem  $\text{BaCl}_2$ . — Grüne glänzende Blättchen mit hexagonalen Umrissen, zu klein zur Messung, pleochroitisch nach den beiden optischen Achsen, Achsenebene senkrecht zur Oberfläche der Abplattung. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

b) *Baryumuranylphosphat*.  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — In der Natur als *Uranocircit* [s. S. 1047]. Wurde früher für Kalkuranit gehalten, bis die Analysen von GEORGI, IMAI und WINKLER die angegebene Zus. feststellten. Gelbgrüne, zweiachsige, wahrscheinlich rhombische Kristalle. Spez. Gew. 3.53. WEISBACH (*Jahrb. Sachsen 1877*; *N. Jahrb. Miner. 1877*, 406; *J. B. 1877*, 1303); WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 91; *Z. Kryst.* **1**, 394; *J. B. 1877*, 1302).

β) *Mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie γ) [ohne Anw. von  $\text{HNO}_3$ ?], nur daß die Lsg. vor der Hinzufügung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  stark verd. wird. — Kristallinisch; gelbe Tafeln. BLINKOFF (*Beitr. zur Kenntnis kondensierter Uranylverbb., Dissert., Bern 1906*, 16).

		COLANI				BLINKOFF
a)	nach (1)	(2)	b, β)			
BaO	26.9	27.2	27.0	BaO	14.55	14.96
$\text{UO}_2$	47.9	48.1	48.0	$\text{UO}_3$	54.80	
$\text{P}_2\text{O}_5$	25.0	24.5	25.3	$\text{P}_2\text{O}_5$	13.31	13.37
				$\text{H}_2\text{O}$	17.12	17.09
$\text{BaO}, \text{UO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$	99.8	99.8	100.3	$\text{BaO}, 2\text{UO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O}$	99.78	

γ) *Mit 13 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus einer Lsg. von Baryumuranat in Essigsäure und einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in den ber. Mengen nach längerem Stehen. — Gelb. BLINKOFF.

				BLINKOFF	
BaO	13.62	13.53	13.10	12.69	
$\text{UO}_3$	51.29				
$\text{P}_2\text{O}_5$	12.64	13.42	11.84	13.31	
$\text{H}_2\text{O}$	22.43	21.58	21.58	21.58	
$\text{BaO}, 2\text{UO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 13\text{H}_2\text{O}$	99.98				

III. Uran, Baryum und Kohlenstoff. A. *Baryumuranikarbonat*.  $\text{BaO}, 2\text{UO}_3, 2\text{CO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Die Lsg. von 10 g  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  wird mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gefällt, der Nd. ausgewaschen und seine Suspension in 200 ccm W. mit  $\text{CO}_2$  unter Druck behandelt. Man trocknet an der Luft. — Beim Kochen mit W. Zers. unter Entw. von  $\text{CO}_2$  und B. eines kristallinischen Pulvers [von welcher Zus.?). BLINKOFF.

β) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Wie α) bei doppelter Verd. — Verhält sich gegen W. wie α). BLINKOFF.

α)		BLINKOFF				β)		BLINKOFF	
BaO	16.84	15.84	15.02	15.13	BaO	15.92	15.67	15.68	
UO <sub>3</sub>	63.50	66.93	65.07	66.14	UO <sub>3</sub>	59.93	59.30	58.61	
CO <sub>2</sub>	9.70	8.21	8.59	8.49	CO <sub>2</sub>	9.15	10.48	10.48	
H <sub>2</sub> O	9.91				H <sub>2</sub> O	14.98			
BaO, 2UO <sub>3</sub> , 2CO <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O					100.95				
					BaO, 2UO <sub>3</sub> , 2CO <sub>2</sub> , 8H <sub>2</sub> O				
					99.98				

[Bei α) ist im Original für UO<sub>3</sub> 69.50 ber.; dies ist wohl ein Druckfehler.]

B. *Baryumuranylacetat.* Ba(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei Na<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub> [S. 1181]. — Gelbe kleine, leicht in W. l. Fitter. (Form nicht zu bestimmen. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 857; *Wied. Ann.* 24, (1885) 293). Verliert bei 275° das H<sub>2</sub>O und wird rotgelb. Hinterläßt beim Glühen an der Luft BaU<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 209).

				WERTHEIM	
BaO	153.2	13.40	13.48		
2UO <sub>3</sub>	576	50.38	50.17		
3C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	306	26.77	26.89		
6H <sub>2</sub> O	108	9.45	9.23		
Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> , 6H <sub>2</sub> O		1143.2	100.00	99.77	

C. *Baryumuranoxalate.* a) *Baryumuranoxalat.* Ba<sub>2</sub>U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Zusatz einer zur Fällung nicht ganz hinreichenden Menge BaCl<sub>2</sub> zu einer Lsg. von K<sub>4</sub>U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. — Rotviolette Kristalle, u. Mk. lange splitterige Nadeln. Bei 105° schon nach kaum merklichem Gewichtsverlust Grünfärbung, die an der Luft schnell in die ursprüngliche (annähernd komplementäre) Farbe übergeht. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* 34, (1901) 3619).

β) *Mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus der Lsg. von K<sub>4</sub>U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub> durch BaCl<sub>2</sub>. — Weißer flockiger Nd., der beim Erwärmen schnell blaßviolett, schön kristallinisch wird. Die Farbe ist für ein Uranosalz sehr überraschend. Unl. in 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. HCl. Stärkere HCl zers. schließlich zum grünen Oxalat. Beim Erwärmen mit Alkalisulfat-Lsg. entsteht BaSO<sub>4</sub> und das Alkalisalz der Uranooxalssäure. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI (*Ber.* 34, 1472; *C.-B.* 1901 II, 190); ROSSI (*Beitr. zur Kenntnis das vierwert. U, Dissert., München* 1902, 35).

a)	Berechnet	KOHLSCHÜTTER		β)	Berechnet	KOHLSCHÜTTER u. ROSSI	
		Gefunden				Gefunden	
Ba	28.13	27.97		BaO	29.84	29.36	
U	24.64	24.83		UO <sub>2</sub>	26.40	26.40	
C	9.85	9.34		C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.01	28.55	

b) *Baryumuranoxalate.* — Durch Zusatz von h. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. zu h. Lsg. der LIENAU-SCHEN Alkaliuranyloxalate bilden sich verschiedene Salze, deren Analysen zu sehr gewagten Formeln führen:

- α) BaO, UO<sub>3</sub>, 2C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14H<sub>2</sub>O.
- β) 3BaO, 3UO<sub>3</sub>, 7C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.
- γ) 4BaO, 3UO<sub>3</sub>, 7C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.
- δ) 5BaO, 3UO<sub>3</sub>, 7C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20H<sub>2</sub>O.

[Analysezahlen im Original.] LIENAU (*Dissert.*, 55).

## Uran und Strontium.

A. *Strontiumuranate*. a)  $\text{SrU}_2\text{O}_7$ . *Strontiumdiuranat*. a) *Wasserfrei*. — 1. Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{CaU}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{CaUO}_4$  [S. 1188]. Noch schwerer kristallisierbar als diese. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 991). — 2. Durch starkes Glühen von  $\beta$ ). — Braunrot. Swl. in W., l. in allen Säuren, besonders Oxalsäure. J. (*Österr.-ung. Z. Zucker-Ind.* **25**, 443; *C.-B.* **1896** II, 512; *J. B.* **1896**, 2139).

		J.
Sr	12.851	12.582
O	2.355	2.836
$\text{UO}_3$	84.794	84.582
$\text{SrO}, 2\text{UO}_3$	100.000	100.000

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Durch Zusatz von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  zu  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  in Lsgg. — Orange gelb. Gibt leicht  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Swl. in W., l. in allen Säuren, besonders Oxalsäure. Aus letzterer Lsg. beim Eindampfen lange zerfließliche Nadeln. — Gef. 11.972% Sr, 84.936  $\text{UO}_3$ , 2.703  $\text{H}_2\text{O}$ , 4.497 Glühverlust. J.

b)  $\text{SrUO}_4$ . *Normales Strontiumuranat*. — 1. Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{CaUO}_4$  nach Darst. (1) [S. 1188]; kristallisiert noch langsamer als dieses. DITTE. — 2. Entsprechend Darst. (2) von  $\text{BaUO}_4$  [S. 1183]. OECHSNER DE CONINCK.

B. *Strontiumuranrot*. — Ammoniumuranrot verhält sich gegen  $\text{SrCl}_2$  wie gegen  $\text{BaCl}_2$  [S. 1184]. PATERA. — Dunkelrot. (Übergangsfarbe zwischen dem Carmin des Baryumuranrots und dem lebhaften Orangerot des Calciumuranrots). KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

C. *Strontiumuranchloride*. a) *Strontiumuranochlorid*.  $\text{SrUCl}_6$ . — Wie  $\text{BaUCl}_6$  [S. 1185]. ALOY.

	ALOY		
Sr	16.1	17.2	17.1
U	44.5	44.0	43.8
Cl	39.4	38.5	38.9
$\text{SrUCl}_6$	100.0	99.7	99.8

Es wurde zu viel Sr gef., weil die Dissoziation des  $\text{SrCl}_2$  bei der Darst. der Verb. selbst im trockenem HCl nicht gänzlich vermieden werden kann. ALOY.

b) *Strontiumuranichlorid*. — Die Lsg. von a) oxydiert sich langsam an der Luft. ALOY.

D. *Strontiumuranphosphate*. a) *Strontiumuranophosphat*.  $\text{SrU}(\text{PO}_4)_2$ . — Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$  [S. 1189]. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — Rhombisch: a : b : c = 1.474 : 1 : 1.165. Täfelchen nach a{100}, begrenzt von q{011} und r{101}. (011) : (01 $\bar{1}$ ) = \*81° 17'; (101) : (100) = \*51° 41'; (101) : (011) = 59° 16'. Deutlicher Pleochroismus auf a; Ebene der optischen Achsen c{001}. DE SCHULTEN bei COLANI. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 849).] — Gef. 20.9% SrO, 51.9  $\text{UO}_2$ , 27.2  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 19.9, 52.6, 27.4). COLANI.

b) *Strontiumuraniphosphate*. a)  $\text{SrO}, 4\text{UO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 21\text{H}_2\text{O}$ . — Wie  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, 13\text{H}_2\text{O}$  [S. 1185]. BLINKOFF.

$\beta$ )  $2\text{SrO}, 5\text{UO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{H}_2\text{O}$ . — Wie  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ . BLINKOFF.

a)		BLINKOFF	β)		BLINKOFF
SrO	5.40	5.08	SrO	8.50	8.92
$\text{UO}_3$	60.08		$\text{UO}_3$	59.14	
$\text{P}_2\text{O}_5$	14.81	15.09	$\text{P}_2\text{O}_5$	11.66	12.16
$\text{H}_2\text{O}$	19.71	19.38	$\text{H}_2\text{O}$	20.69	19.06

$\text{SrO}, 4\text{UO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 21\text{H}_2\text{O}$  100.00

$2\text{SrO}, 5\text{UO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{H}_2\text{O}$  99.99

E. *Strontiumuranikarbonat*.  $\text{SrO}, 2\text{UO}_3, 2\text{CO}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Wie die Ba-Verb. [S. 1185]. — Beim Kochen mit W. Zers. unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  und B. eines kristallinischen Pulvers. — Gef. 10.07%  $\text{SrO}$ , 62.61  $\text{UO}_3$ , 10.42  $\text{CO}_2$  (ber. 10.60, 60.79, 9.28). BLINKOFF.

F. *Strontiumuranylacetat*.  $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie bei  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, 6\text{H}_2\text{O}$  [S. 1141]. WERTHEIM. Umkristallisieren unter Zusatz freier Essigsäure. WESELSKY (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 55). — Schwefelgelbe viergliedrige Kristalle, WESELSKY; undeutlich, WERTHEIM; nicht meßbar. RAMMELBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Ditetragonal skalenoeëdrisch.  $a : c = 1 : 0.3887$ . Kombination von  $o\{111\}$ ,  $m\{110\}$  und Skalenoeeder  $x\{30.10.3\}$ .  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = *39^\circ 50'$ ;  $(111) : (110) = 61^\circ 12'$ ;  $(30.10.3) : (30.10.3) = 35^\circ 46'$ ;  $(30.10.3) : (110) = 29^\circ 40'$ . GRAILICH (*Krist.-opt. Unterss.*, *Wien* **1858**, 161). [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1910**, III, 84).] Sll. in Wasser. WERTHEIM. Die Lsg. effloresziert. RAMMELBERG.

	9.470	8.89	WESELSKY
SrO	9.470	8.89	
$\text{UO}_3$	52.670	53.08	52.76
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	27.986		
$\text{H}_2\text{O}$	9.847		
$\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, 6\text{H}_2\text{O}$	99.973		10.06

G. *Strontiumuranioxyalate*. — Sind nicht existenzfähig. LIENAU (*Dissert.*, 58).

H. *Kaliumstrontiumuranooxalat*.  $\text{K}_2\text{SrU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Versetzen einer Lsg. von überschüssigem  $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$  mit verd.  $\text{SrCl}_2$ -Lsg. — Bläulilafarbene tafelförmige Aggregate. ROSSI (*Beitr. zur Kenntn. des vierwert. U*, *Dissert.*, *München* **1902**, 37).

	Berechnet	ROSSI			
		Gefunden			
K	8.66	8.74	9.13		
Sr	9.72	9.24	9.35		
U	28.58	26.47	26.45		
C	10.65	10.44	10.65	10.56	10.64

Die entsprechenden Na- und  $\text{NH}_4$ -Salze konnten nicht erhalten werden. ROSSI.

## Uran und Calcium.

A. *Calciumuranate und -peruranate*. — Das aus einer Ca enthaltenden sauren Uranyl-salz-Lsg. durch  $\text{NH}_3$  gefällte Uranihydroxyd enthält Calcium. BUCHOLZ.

a)  $\text{CaU}_2\text{O}_7$ . *Calciumdiuranat*. — Durch Erhitzen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ . — Nicht kristallisiert. Sammelt sich beim Schmelzen mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{CaCl}_2$  äußerst langsam zu einem Ring, aus dem die Verb. in grünlich gelben kristallisierten Blättchen isoliert werden kann. — Eigenschaften ähnlich denen von b). DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990).

b)  $\text{CaUO}_4$ . *Normales Calciumuranat*. — 1. Nach Darst. (2) des  $\text{BaUO}_4$  [S. 1183]. OECHSNER DE CONINCK. — 2. Durch Erhitzen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit reinem von  $\text{CaO}$  freiem  $\text{CaCl}_2$  entsteht äußerst langsam ein Ring von Kristallen und festem  $\text{CaCl}_2$  (auf dem Tiegelboden bleibt wie bei der B. von  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  [S. 1175], ein Kristallgemenge von  $\text{U}_2\text{O}_5$  und  $\text{UO}_2$  zurück). Die Kristalle des Rings werden durch Waschen mit W. isoliert. — Grünlich gelbe Blättchen. Unl. in W., l. in verd. Säuren. Sehr strengflüssig. Bei langem Erhitzen auf helle Rotglut wird die Farbe tiefer, während die Verb. zugleich in verd. Säuren schwerer l. wird. DITTE.

c) *Calciumperuranate*.  $\alpha$ )  $\text{CaUO}_5$ . — Darst. und Eigenschaften wie bei  $\text{K}_2\text{UO}_5$  [S. 1150]. Konnte aber nicht ganz frei von  $\text{CaUO}_4$  erhalten werden. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *C.-B.* **1909** I, 1970). [Nicht analysiert].

$\beta$ )  $(\text{CaO}_2)_2\text{UO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Umsetzung von  $\text{CaCl}_2$  mit  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [S. 1176]. — Hellgelbe mkr. rhombische Prismen. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Entw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 899).

B. *Uran, Calcium und Schwefel*. a) *Calciumuranrot*. — Lebhaft orangefot. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

b) *Calciumuranyl-sulfat*.  $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (?) — Natürlich als *Medjidit*. — Härte 2.5. Derb, von unvollkommen kristallinischer Struktur. Dunkelbernsteingelb, durchsichtig. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **5**, (1848) 337; *J. B.* **1847/48**, 1220).

C. *Calciumuranchloride*. a) *Calciumuranochlorid*.  $\text{CaUCl}_6$ . — Wie  $\text{BaUCl}_6$  [S. 1185]. ALOY.

	ALOY		
Ca	8.1	8.9	8.5
U	48.7	48.2	48.4
Cl	43.1	42.7	43.0
$\text{CaUCl}_6$	99.9	99.8	99.9

b) *Calciumuranichlorid*. — Die grüne Lsg. von a) oxydiert sich langsam an der Luft. ALOY.

D. *Calciumuranphosphate*. D<sup>1</sup>. *Calciumuranophosphat*.  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ . — Durch Zusammenschmelzen von 1 T.  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  mit 5 T. wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$ . — Grüne Kristalle. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.508 : 1 : 1.124$ .  $\beta = 93^\circ 29'$ . Außer vorherrschendem  $a\{100\}$  noch  $n\{210\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ , selten  $q\{011\}$  und  $(?)\{10\bar{1}\}$ .  $(210) : (100) = 36^\circ 58'$ ;  $(11\bar{1}) : (100) = *61^\circ 46'$ ;  $(011) : (100) = 87^\circ 41'$ ;  $(11\bar{1}) : (210) = *39^\circ 18'$ . Ebene der optischen Achsen ist  $b\{010\}$ . Deutlich pleochroitisch. A. DE SCHULTEN bei COLANI (a. a. O., 40). [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 848).] Unl. in Säuren. COLANI.

	COLANI.		
CaO	11.9	12.0	11.8
$\text{UO}_2$	57.8	57.2	58.0
$\text{P}_2\text{O}_5$	30.2	29.9	
$\text{CaO}, \text{UO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$	99.9	99.1	

D<sup>2</sup>. *Calciumuranylphosphate*. a)  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Der *Autunit* kristallisiert rhombisch bipyramidal. Meistens tafelförmige Kristalle.  $a : b : c = 0.9875 : 1 : 2.8517$ . Pseudotragonale Kombinationen  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{011\}$ , untergeordnet zuweilen  $\{112\}$ ,  $\{110\}$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $\{001\}$ . Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $\{010\}$ ; erste Mittellinie c-Achse;  $2E = 59^\circ$  bis  $60^\circ$ . DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] **11**, 261; **14**, 339; *J. B.* **1857**, 687; **1858**, 724). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 849).] Spez. Gew. 3.05 bis 3.19. Härte 2 bis 2.5. Halbdiamantglänzend, nur die Pyramide zeigt Perlglanz. Zitronen- bis schwefelgelb, durchscheinend. Analysen von BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 383); LAUGIER (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1806) 239); PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5); PISANI (*Compt. rend.* **52**, (1861) 817).

b)  $3\text{CaO}, 5\text{UO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 16\text{H}_2\text{O}$ . — Nach der LIENAU'schen Methode [vgl.  $\text{NH}_4(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (S. 1130)] nicht erhältlich. Auch nicht aus einem Gemisch von  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder aus einer essigsäuren Lsg. von Calciumuranat mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . — In  $\text{HNO}_3$  gelöstes Calciumphosphat wird mit wss. Lsg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  in dem Verhältnis zusammengebracht, daß auf 1 Mol.  $\text{CaO}$  2 Mol.  $\text{UO}_3$  kommen, und die Mischung im Schiefrohr 2 Tage je 8 Stunden lang auf  $200^\circ$  erhitzt. — Gelbe quadratische Täfelchen. — Gef. 8.35%  $\text{CaO}$ , 13.89  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 13.31  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 7.70, 13.03, 13.21). BLINKOFF (*Beitr. zur Kenntnis kondens. Uranyl-salze, Dissert., Bern* **1906**, 14).

c)  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 2*,  $\beta$ ) *mit 3*,  $\gamma$ ) *mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Vermischt man  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  mit überschüssigem  $\text{CaHPO}_4$  in konz. wss. Lsg., so scheiden sich sehr bald zitronengelbe Kristallkrusten ab, die  $\gamma$ ) bei der B. bei  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  4 Mol.,  $\beta$ ) bei der B. bei  $100^\circ$  3 Mol.,  $\alpha$ ) bei der B. bei  $250^\circ$  (im geschlossenen Rohr) 2 Mol. Kristall- $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Bei überschüssigem  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  ist der Nd. frei von Ca. — Erhitzen mit Wasser verwandelt nicht in a). DEBRAY.

$\alpha$ )		DEBRAY	
CaO	56	10.37	11.0
UO <sub>3</sub>	288	53.33	51.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	26.30	
3H <sub>2</sub> O	54	10.00	9.9
<hr/>		<hr/>	
CaO, UO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 3H <sub>2</sub> O	540	100.00	

$\beta$ )		DEBRAY		$\gamma$ )		DEBRAY	
CaO	56	10.04	12.5	CaO	56	9.72	9.5
UO <sub>3</sub>	288	51.61	50.7	UO <sub>3</sub>	288	50.00	47.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	25.45		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	24.65	
4H <sub>2</sub> O	72	12.90	13.4	5H <sub>2</sub> O	90	15.63	16.2
<hr/>		<hr/>		<hr/>		<hr/>	
CaO, UO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4H <sub>2</sub> O	558	100.00		CaO, UO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 5H <sub>2</sub> O	576	100.00	

E. *Calciumurankarbonate*. E<sup>1</sup>. *Calciumuranokarbonat*.  $\text{Ca}_2\text{U}(\text{CO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Mineralisch als zeisiggrüner, feinkörniger Überzug auf Uranpecherz, von der Härte 2,5 bis 3. Analysen von LINDACKER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 4, 221; *J. B.* 1853, 849).

E<sup>2</sup>. *Calciumuranylkarbonate*. a)  $2\text{CaO}, 4\text{UO}_3, 3\text{CO}_2, 22\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Behandeln einer Suspension von 10 g Calciumuranat in etwa 400 ccm W. mit  $\text{CO}_2$  bei 10 Atm. — Hellgelbe quadratische Täfelchen. Verhalten gegen W. wie bei b,  $\alpha$ ). BLINKOFF. (*Dissert.*, 34).

b)  $\text{CaO}, \text{UO}_3, 2\text{CO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 10 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Entsteht wie a) mit 800 ccm W. nach fast 2 Jahren. — Beim Kochen mit W. zers. unter Entw. von  $\text{CO}_2$  und B. eines kristallinen Pulvers. BLINKOFF.

a)		BLINKOFF		b, $\alpha$ )		BLINKOFF	
CaO	6.25	6.98	6.94	CaO	56.0	9.17	9.78
UO <sub>3</sub>	64.28	60.84	59.67	UO <sub>3</sub>	286.5	46.93	46.81
CO <sub>2</sub>	7.36	7.59	7.81	2CO <sub>2</sub>	88.0	14.42	14.86
H <sub>2</sub> O	22.09			10H <sub>2</sub> O	182.0	29.38	
<hr/>		<hr/>		<hr/>		<hr/>	
2CaO, 4UO <sub>3</sub> , 3CO <sub>2</sub> , 22H <sub>2</sub> O	99.98			CaO, UO <sub>3</sub> , 2CO <sub>2</sub> , 10H <sub>2</sub> O	610.5	100.00	

$\beta$ ) *Mit 20 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Der *Liebigit* bildet schön apfelgrüne Warzen. Härte 2 bis 2.5. Durchsichtig. Von glasigem Bruche. Analysen von J. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 5, 336; 11, 259; *J. B.* 1847/48, 1226; 1851, 819).

F. *Calciumuranylacetat*.  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — WESELSKY (*J. prakt. Chem.* 75, (1858), 55), der das Salz zuerst darstellte, nimmt 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an. — Wie das  $\text{NH}_4$ -Salz [S. 1141]. WERTHEIM. Umkristallisieren wie beim Sr-Salz [S. 1188]. WESELSKY. — Schwefelgelbe luftbeständige Kristalle. WESELSKY. Rhombisch bipyramidal;  $a : b : c = 0.9798 : 1 : 0.3865$ . Beobachtete Formen  $o\{111\}$  und  $c\{001\}$  vorherrschend; untergeordnet  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$  und einige nicht ganz sicher gestellte Formen.  $(110) : (\bar{1}10) = *88^\circ 50'$ ;  $(111) : (001) = *28^\circ 55'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 39^\circ 34'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 40^\circ 24'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. Gelb, ohne erkennbaren Pleochroismus. Grünlichblaue Fluoreszenz. Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen  $a\{100\}$ ; Erste Mittellinie b-Achse;  $\rho < \nu$ . GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien* 1858, 151). Im Innern Zwillingslamellen. LANG (*Ber. Wien. Akad.* 31, (1858) 105). [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1910, III, 84).] Sehr kleine undeutliche, WERTHEIM, Kristalle aus der stark effloreszierenden Lsg. RAMMELBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1884,

867; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Wird bei 200° wasserfrei. WESELSKY. Ll. in Wasser. WERTHEIM.

	Berechnet für die Verb.			RAMMELSBERG	
	mit 8H <sub>2</sub> O	mit 7H <sub>2</sub> O	mit 6H <sub>2</sub> O		
Ca	3.70	3.76	3.82	3.90	
U	44.36	45.11	45.89	45.23	45.49
O	5.91	6.01	6.12		
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	32.72	33.28	33.85		
H <sub>2</sub> O	13.31	11.84	10.32	10.98	
	100.00	100.00	100.00		
				WESELSKY	
CaO		5.175	5.57	5.346	
UO <sub>3</sub>		53.234		53.73	52.83
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		28.281			
H <sub>2</sub> O		13.310	12.611		
Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O		100.000			

G. *Calciumuranoxalate*. a) *Calciumuranooxalat*. CaU<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>.24H<sub>2</sub>O. — Durch Zusatz von CaCl<sub>2</sub>-Lsg. und Oxalsäure zu einer, von Alkali- und Ammoniumsalz freien, HCl-sauren Uranochlorid-Lsg., wie man sie durch Reduktion von Uranylacetat mit Cu und HCl erhält. — Feine weiße, teils büschelförmig vereinigte, lange Nadeln. ROSSI.

	Berechnet		ROSSI Gefunden	
	Ca	2.67	2.84	2.96
U	32.00	31.52	31.77	31.72
C	9.62	10.15	10.29	

b) *Calciumuranyloxalate*. — Sind, ebenso wie die Sr-Verbb., nicht existenzfähig. LIENAU.

c) *Alkalicalciumuranooxalate*. — Salze der Orthouranooxalsäure. — α) K<sub>2</sub>CaU(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O. — Wie das Sr-Salz dargestellt. — Schön rotviolett, kristallinisch. ROSSI (*Dissert.*, 39). Monokline Tafelchen von {100}, mit b{010}, c{001}, q{011}. q : q = etwa 74°. Spaltbar nach b. Dichroismus: parallel b tiefviolett, senkrecht zu b hellgrünlich. SLAVÍK bei ROSSI. Etwas l. in W. Aus der Lsg. unverändert kristallisierbar. Die Lsg. zeigt dieselben grünroten Absorptionserscheinungen wie die NH<sub>4</sub>- und Alkali-Salze der Uranooxalsäure. ROSSI.

β) Na<sub>2</sub>CaU(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. — Durch Zusatz von gesättigter NaCl-Lsg. zur h. wss. konz. Lsg. von α). — Monokline kleine Nadeln, etwas heller als α). ROSSI. Wahrscheinlich mit α) isomorph. Dünne Nadeln von {100}, b{010}, q{011}. q : q = 76°. Spaltbar nach b; Dichroismus: parallel b violett, senkrecht zu b fast farblos. SLAVÍK. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1910, III, 135).]

α) Berechnet	ROSSI Gefunden				β) Berechnet	ROSSI Gefunden			
	K	9.14	9.19	9.10		9.56	Na	5.60	5.67
Ca	4.69	4.99	5.11	5.07	Ca	4.87	4.93	4.74	
U	28.06	27.24	27.44	27.09	U	29.15	29.71	29.06	
C	11.25	10.92	10.88	11.01	11.30	C	11.69	11.22	11.32

## Uran und Magnesium.

A. *Magnesiumuranate*. a) MgU<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Magnesiumdiuranat*. — Durch Glühen von Mg(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. — Gelbbraun. WERTHEIM. — Der Nd., den NH<sub>3</sub> in den gemischten Lsgg. von (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erzeugt, enthält UO<sub>3</sub>, Mg und NH<sub>3</sub>. BERZELIUS.

b)  $\text{MgUO}_4$ . *Normales Magnesiumuranat*. — 1. Darst. entsprechend der von  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  [S. 1175]. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990). — 2. Analog Darst. (2) von  $\text{BaUO}_4$  [S. 1183]. OECHSNER DE CONINCK.

B. *Magnesiumuranyl-sulfat*.  $\text{Mg}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer äqui-mol. Mischung der Komponenten. — Kristalle. OECHSNER DE CONINCK u. CHAUVENET (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 182; *C.-B.* **1905** II, 207).

C. *Magnesiumuranylacetat*.  $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Nach V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1858) 107) mit 6, nach WERTHEIM mit 8, nach GRALICH (a. a. O., 162) mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . [Vgl. die kristallographischen Angaben.] — 1. Wie das  $\text{NH}_4$ -Salz [S. 1141]. WERTHEIM. — 2. Aus der gemeinsamen Lsg. beider Acetate. — 3. Durch Kochen von wss.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{MgO}$  und Auflösen des Nd. in Essigsäure. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 869). — Rektanguläre Prismen. WERTHEIM. Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0.8946 : 1 : 0.9923$ .  $o\{111\}$  und  $c\{001\}$  vorherrschend, ferner  $s\{102\}$ ,  $b\{010\}$ .  $c$  zickzackförmig parallel den Kanten  $c$  o gestreift.  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = *67^\circ 12'$ ;  $(111) : (001) = *56^\circ 6'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 76^\circ 26'$ ;  $(102) : (\bar{1}0\bar{2}) = 58^\circ 2'$ . GRALICH. Isomorph den entsprechenden Zn-, Ni-, Co-Salzen mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Deshalb auch hier 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  anzunehmen. RAMMELSBURG. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $c$ ; erste Mittellinie  $a$ -Achse;  $2E = \text{etwa } 100^\circ$ .  $\rho < \nu$ . VON LANG. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1910**, III, 82).] Hinterläßt beim Glühen an der Luft  $\text{MgU}_2\text{O}_7$ . WERTHEIM.

Mg	2U	4O	$6\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$7\text{H}_2\text{O}$	RAMMELSBURG			WERTHEIM (Mittel)	
					2.41	2.32	2.33	MgO	3.88
24	480	45.80	2.19	44.60	44.97	43.32	44.87	$\text{UO}_3$	53.85
64	64	6.11							
354	354	33.78			33.79		34.12	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	28.92
126	126	12.02		12.45	12.75		13.82	$\text{H}_2\text{O}$	13.82
				1048	100.00				100.47

$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\beta$ ) *Mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Bildet sich sowohl bei Temp. nahe  $0^\circ$  als auch beim Verdunsten einer Lsg. bei mittlerer Temp. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Umkristallisieren wie beim Sr-Salz. WESELSKY. — Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0.7467 : 1 : 0.5082$ . Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $x\{232\}$ ,  $y\{616\}$ . Wechselnder Habitus.  $(110) : (110) = *73^\circ 30'$ ;  $(111) : (111) = *45^\circ 36'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 62^\circ 30'$ ;  $(111) : (110) = 49^\circ 40'$ ;  $(101) : (\bar{1}0\bar{1}) = 68^\circ 28'$ ;  $(232) : (010) = 74^\circ 21'$ ;  $(616) : (010) = 86^\circ 0'$ . RAMMELSBURG (a. a. O.; *Die neuest. Fortschr. d. kryst. Chem.*, Leipzig **1857**, 142). Sehr starke smaragdgrüne Fluoreszenz. GRALICH (a. a. O., 104). Negative Doppelbrechung. Optische Achsenebene  $a\{100\}$ ; erste Mittellinie  $c$ -Achse;  $2E = 13^\circ$  (rot),  $10\frac{1}{2}^\circ$  (blau). V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [III] **108**, (1899) 52). [Vgl. a. P. GROTH (a. a. O., 84).] Stark dichroitisch. Verwittert leicht. Verliert über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $50\frac{0}{10}$  des  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $200^\circ$  den Rest. WESELSKY. Oft sehr ansehnliche Kristalle, die indes an der Oberfläche schnell verwittern. RAMMELSBURG.

Mg	2U	4O	$6\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$12\text{H}_2\text{O}$	RAMMELSBURG			WESELSKY	
					2.11	2.17	42.27	MgO	3.515 3.71
24	480	42.18	2.11	42.27				$\text{UO}_3$	50.615 50.72
64	64	5.62						$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	28.889
354	354	31.11		19.30	17.69	16.73	17.68	$\text{H}_2\text{O}$	18.981 19.18
216	216	18.98		1138	100.00				100.000

D. *Natriummagnesiumuranylacetat*.  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus einer schwach essigsauren Lsg. von Magnesiumuranylacetat und einer sehr geringen Menge eines Natriumsalzes. STRENG (*24. Ber. Oberhess. Ges. Natur-*

*u. Heilk.*, 56; *Z. Mikr.* 3, 129; *C.-B.* 1886, 488). [Vgl. a. bei  $7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{UO}_3$ , S. 1199]. — 2. Aus gemeinsamer Lsg. von Magnesiumacetat und gewöhnlichem Uranylacetat (Natriumacetat braucht kaum zugefügt zu werden, da das Uranylacetat schon eine hinreichende Menge davon als Verunreinigung enthält) [vgl. hierzu auch S. 1134] nach nicht zu starkem Eindampfen. R. ERB (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 6, (1889) 120). — U. Mk. farblose rhomboedrische Kriställchen [Formen im Original], STRENG [von ERB irrthümlich für trigonal gehalten; sein Rhomboeder {100} entspricht den unten angegebenen Formen s u. S, {111} den Formen r u. R. GROTH (a. a. O., 85)]. Schwefelgelbe, glasglänzende Kriställchen. Monoklin prismatisch; tafelige Kristalle nach  $c\{001\}$  mit zahlreichen Randflächen,  $s\{10\bar{2}\}$ ,  $S\{134\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $R\{13\bar{2}\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ ,  $q\{021\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $x\{131\}$ .  $a : b : c = 0.5276 : 1 : 1.0008$ ;  $\beta = 90^\circ 13'$ .  $(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 55^\circ 38'$ ;  $(101) : (001) = 62^\circ 2'$ ;  $(\bar{1}02) : (001) = 43^\circ 12'$ ;  $(111) : (001) = 64^\circ 51'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 49^\circ 58'$ ;  $(131) : (001) = 74^\circ 10'$ ;  $(131) : (\bar{1}\bar{3}1) = 108^\circ 51'$ ;  $(\bar{1}\bar{3}2) : (001) = 60^\circ 22'$ ;  $(13\bar{2}) (\bar{1}\bar{3}\bar{2}) = 94^\circ 34'$ ;  $(134) : (001) = 41^\circ 36'$ . Schwache negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen senkrecht auf  $b$ ; erste Mittellinie um  $70\frac{1}{2}^\circ$  gegen die  $c$ -Achse im stumpfen Winkel  $\beta$  geneigt;  $2E = 105\frac{1}{2}'$ , ohne merkliche Dispersion Bei  $15^\circ$  erhält man einfache monokline Krystalle, die aber bei Berührung oder Erwärmung in komplizierte lamellare Zwillingkristalle übergehen. Bei anderen Temp. entstehen immer Zwillinge und Drillinge von pseudohexagonalem Habitus. Beim Erwärmen gehen die Kristalle unter B. von immer zahlreicheren Zwillinglamellen bei  $50^\circ$  in optisch einachsige, hexagonale über. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 24, (1901) 93). Wandelt sich bei Atm.-Druck und  $27.5^\circ$  aus dem monoklinen, pseudohexagonalen Zustand in den hexagonalen ohne Volumenänderung um. Beide Modifikationen haben einen sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten. Bei  $53 \text{ kg/qcm}$  ist die Umwandlungstemp.  $30^\circ$  und die Volumenvergrößerung etwa  $2\%$ . Bei Atm.-Druck keine Wärmetönung. STEINMETZ (*Z. physik. Chem.* 52, 449; *C.-B.* 1905 II, 590). Wird an der Luft trübe. ERB. Swl. in W., fast unl. in abs. Alkohol. STRENG. 100 T. W. lösen 3.818 g, 100 T. A., D. 0.795, 0.023 g. ERB. — Gef.  $1.52\%$  Na, 1.59 Mg, 46.40 U, 6.17 O, 34.13  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 10.60  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 1.47, 1.54, 46.27, 6.17, 34.13, 10.41). Glührückstand gef.  $60.47\%$  (ber. 60.09). ERB.

### Uran und Beryllium.

*Berylliumuranylacetat.*  $\text{Be}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der gemeinsamen Lsg. beider Acetate bei starker Konz. — Gelbe undeutliche Kristalle. Luftbeständig. Ll. in Wasser. — Gef.  $2.06\%$  Be, 43.07 U (ber. 1.68, 43.38). RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 857; *Wied. Ann.* 24, (1885) 293).

### Uran und Silicium.

*A. Uransilicid.*  $\text{USi}_2$ . — Auf aluminothermischem Wege aus einem Gemisch von 250 g Al, 250 g S, 180 g  $\text{SiO}_2$  und 56 g  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Der metallische Anteil der Rk.-M. wird abwechselnd mit h.  $10\frac{0}{10}\text{ig}$ . HCl und verd. NaOH behandelt, das zurückbleibende stark schillernde Kristallpulver durch ganz kurze Einw. von konz. HCl und h.  $\text{HNO}_3$  von den Aluminium-Uranlegierungen befreit und schließlich mit verd. NaOH, verd. HCl und W. gewaschen. — Hellgraues metallisch glänzendes Kristallpulver; u. Mk. Würfel. D.<sup>o</sup>S. Cl reagiert bei etwa  $500^\circ$ . Schm. Alkalihydroxyd und -karbonate verwandeln bei Rotglut in Alkalisilikat und Uranat.  $\text{KHSO}_4$  reagiert oberhalb seines F. nur langsam. Oxydationsmittel und Alkalilaugen wirken wenig. L. in

konz. HF1, unl. in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl und Königswasser. DEFACQZ (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1050; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 3; *C.-B.* **1909**I, 135, 729).

DEFACQZ				
U	80.83	80.19	79.73	80.83
Si	19.16		20.04	19.55
(Al)		0.81	Spuren	Spuren
USi <sub>2</sub>		99.77		100.38

B. *Uranisilikat*.  $\text{UO}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ . — Durch Vermischen einer Uranisalz-Lsg. 1:10 mit dem gleichen Vol. einer auf die Hälfte verd. Wasserglas-Lsg. von 38° Bé. als kristallinischer Niederschlag. BORNTÄGER (*D. Chem. Ztg.* **8**, 186; *J. B.* **1893**, 401; *C.-B.* **1893** II, 254).

C. *Uransilicofluoride*. a) *Uransilicofluorid*. —  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  gibt mit wss.  $\text{UCl}_4$ -Lsg. einen blaugrünen gelatinösen Nd. Die Fl. bleibt bei vorwaltender  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  blaugrün gefärbt. — Der Nd. gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß  $\text{H}_2\text{O}$  und HF1 ab und bildet durch Zers. von  $\text{SiF}_4$  ein Sublimat von  $\text{SiO}_2$ . KOH verändert wenig. Nach dem Trocknen swl. in Säuren. RAMMELSBURG.

b) *Uransilicofluorid*. — L. in W. und in Alkohol. STOLBA (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 72).

D. *Calciumuranysilikate*. a)  $\text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — Der *Uranotil* bildet sehr feine zitronengelbe Nadeln, radial zu sternförmigen Aggregaten geordnet. Prismen, bei ZEPHAROWICH (*N. Jahrb. Miner.* **1870**, 780; *J. B.* **1870**, 1305) und SCHRAUF (*Miner. Mitt.* **1873**, 138; *J. B.* **1873**, 1179) wegen verschiedener Aufstellung abweichend. Triklin pinakoidale kleine Nadeln mit vorherrschenden {100} und {010}; vollkommen nach {111} spaltbar. a:b:c = 0.6257:1:0.5943.  $\alpha = 87^\circ 41'$ ,  $\beta = 85^\circ 18'$ ,  $\gamma = 96^\circ 31'$ . D. 3.8 bis 3.9. Zitronen- bis schwefelgelb mit sehr schwachem Pleochroismus. PJATNITZKY bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 445). Analysen: BORICKY (*Ber.* **3**, 806; *J. B.* **1870**, 780). C. WINKLER (*N. Jahrb. Miner.* **1873**, 276; *J. B.* **1873**, 1179). [S. a. Nachträge.]

b)  $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Natürlich als *Uranophan* [s. S. 1047 und unter E.] — Ein Uranophan aus Stone Mountain, Georgia, mit 60.14%  $\text{UO}_3$  war wohl mit Hyalit verunreinigt, wodurch die Zus.  $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wurde. T. L. WATSON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **13**, (1902) 464; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 680).

E. *Kaliumcalciummagnesiumaluminiumuranysilikat*.  $5[\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}]\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ . — Der *Uranophan* [s. S. 1047] ist meist derb, anscheinend amorph und dann zeisig- bis schwarzgrün; zuweilen treten blaß honiggelbe mikroskopische nadelartige Kristalle auf, wahrscheinlich rhombisch und Kombinationen von {010}, {110}, {011}. (110):(110) = 24°; (011):(011) = etwas weniger als 90°. WEBSKY (*Z. Geol. Ges.* **11**, (1859) 384; **22**, (1870) 92). Spez. Gew. 2.65. Härte unter 3. Analysen des durch geringe Mengen verschiedener Metallsulfide und -telluride verunreinigten Minerals; GRUNDMANN (*Z. Geol. Ges.* **11**, 384; **22**, 92; *J. B.* **1859**, 797; **1870**, 1304). Wahrscheinlich kein selbständiges Mineral, sondern identisch mit Uranotil. NAUMANN-ZIRKEL (*Elemente Miner.* 14. Aufl., 764).

## Uran und Chrom.

I. *Uran, Chrom und Sauerstoff, auch Stickstoff*. A. *Uranochromit*. (?) — Wss.  $\text{UCl}_4$  gibt mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  einen gelbbraunen in überschüssigem  $\text{UCl}_4$  löslichen Nd., der ein Gemenge von Uranylchromat und Uranochromit zu sein scheint. Er gibt 23.7 bis 24.7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 53.4 bis 54.6  $\text{UO}_3$  und zeigt 18.5% Glühverlust. Das Filtrat enthält  $\text{CrO}_3$  und viel Uranioxyd. RAMMELSBURG.

B. *Uranylchromate*. a) *Allgemeines*. — Bei der Trennung des Cr vom U durch Br und NaOH nach GIBBS wird bekanntlich mit  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  auch etwas Uranylchromat mitgerissen. Da sich reines  $\text{UO}_3$  ohne Rückstand in wss.  $\text{CrO}_3$  löst, muß man annehmen, daß hierbei basische Uranylsalze oder Natriumuranylchromate entstehen. Danach verhält sich Uranylchromat in der Lsg., ähnlich vielen anderen Uranylsalzen, wie ein Gemisch der freien Uran- und Chromsäure. Auch KOHLSCHÜTTER hat über die Konstitution der Uranylsalze die Ansicht ausgesprochen, sie seien Kondensationsprodd. der Uransäure mit anderen Säuren. Dies steht in Übereinstimmung mit ihren Löslichkeitsverhältnissen:  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  und  $(\text{UO}_2)\text{CrO}_4$  sind l. in A., während fast alle Sulfate und Chromate in A. unl. sind. ORLOFF (*Chem. Ztg.* **31**, 375; *C.-B.* **1907** I, 1390).

b) *Basisch.*  $\alpha$ )  $\text{UO}_3 \cdot 2(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gibt mit der Lsg. des  $(\text{UO}_2)\text{CrO}_4$  oder eines anderen Uranylsalzes einen gelben kaliumfreien Nd., wahrscheinlich nach:  $3(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{UO}_3 \cdot 2(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . — Gef. (Mittel) 55.15% U, 15.66  $\text{CrO}_3$  (ber. 55.16, 15.35). ORLOFF.

$\beta$ )  $\text{UO}_3 \cdot (\text{UO}_2)\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Fällen einer Lsg. von Uranylacetat mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lsg., Waschen und Trocknen bei  $100^\circ$ , wahrscheinlich nach:  $2(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{UO}_3 \cdot (\text{UO}_2)\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . ORLOFF.

c) *Normal.*  $(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  fällt  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  okergelb. BERZELIUS. So entsteht Kaliumuranylchromat [S. 1196]. WIESNER; FORMÁNEK.

$\alpha$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Durch Auflösen von reinem  $\text{UO}_3$  in wss.  $\text{CrO}_3$  bis zur Sättigung und Abdunsten. — Gelbe Nadeln vom Aussehen des Natriumpikrats. L. in W. zu einer rein gelben Fl., 1 T. in 13.3 T. W. 3.9245 g Lsg. gaben 0.2745 g Trockenrückstand. Bei  $120^\circ$  getrocknet l. in W. ohne Rückstand, nach dem Eindampfen amorphe braune M., l. in W. mit brauner Farbe. L. in A. zu einer dunkelgelben Fl., langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller bei mäßigem Erhitzen. Beim Kochen der alkoh. Lsg. Zers. unter Trübung und Ausscheidung eines braunen Nd. Ähnlich auch bei gewöhnlicher Temp. unter der Einw. des Sonnenlichtes. Aus dem Filtrat vom braunen Nd. nach dem Trocknen braune amorphe M., zum Teil l. in W. Enthält außer Uranylchromat auch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (wahrscheinlich Chromiuranat). ORLOFF.

$\beta$ ) *Mit  $5\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Durch Behandeln einer gelinde erwärmten konz.  $\text{CrO}_3$ -Lsg. mit überschüssigem  $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2$  und Konzentrieren des klaren Filtrats auf dem Wasserbad. Man läßt erkalten und kristallisiert aus sd. W. um. — Goldgelbe seidenglänzende Nadeln, die zu kugelförmigen Aggregaten radial gruppiert sind. Verliert an der Luft teilweise das  $\text{H}_2\text{O}$  und zerfällt in ein gelbes amorphes Pulver; wird bei  $200^\circ$  wasserfrei. Bräunt sich bei gelindem Glühen und zerfällt teilweise in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{UO}_3$ . Sl. in W. mit orangegelber Farbe. Durch diese wss. Lsg. werden nur Ag-, Pb-, Hg- und Bi-Lsgg. gefällt, andere Metallsalz-Lsgg. nicht. Über das Verhalten zu  $\text{AgNO}_3$  s.  $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (ds. Handb. V, 2, 195). FORMÁNEK (*Casopis českého lékařnictva (Böhm. pharm. Z.)* 12, 117; *C.-B.* 1880, 710; *Ann.* 257, 102; *J. B.* 1890, 584). Lösungswärme (für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$  bis  $20^\circ$  im Mittel für 487 g) — 6.3 Cal. ALOY (*Compt. rend.* 122, (1896) 1541).

## ORLOFF

Gefunden (Mittel aus  
3 Analysen)

$\alpha$ )	Berechnet		$\beta$ )	FORMÁNEK			
U	54.25	53.91	$\text{UO}_3$	59.10	59.04	59.63	59.24
$\text{CrO}_3$	22.65	23.02	$\text{CrO}_3$	20.61	20.84	20.57	21.15
$\text{H}_2\text{O}$	12.23	12.09	$\text{H}_2\text{O}$	20.29	20.14		20.76
				$2\text{UO}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.02	101.15

d) *Sauer(?)*. — Die gelbe, herb schmeckende Lsg. des Uranylkarbonats [mit Gehalt an Alkali?] in wss.  $\text{CrO}_3$  liefert feuerrote, kleine würfelähnliche Kristalle und Dendriten. — Schmelzt in gelinder Glühitze unter teilweiser Zers.; beim Auflösen des dunkelbraunen Rückstandes in W. bleiben etwas  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  und Uraniuranooxyd zurück. JOHN.

C. *Ammoniumuranylchromat.*  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Krist. manchmal aus der nach b) bereiteten Lsg., wahrscheinlich infolge verschiedener Temperaturverhältnisse. — Orangerot. Zerfällt an der Luft nach einiger Zeit in ein gelbes Pulver. FORMÁNEK.

		FORMÁNEK	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	5.29	5.33	
UO <sub>3</sub>	58.58	59.27	58.10
CrO <sub>3</sub>	30.65	29.51	27.37
H <sub>2</sub> O	5.48		
<hr/>		<hr/>	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2UO <sub>3</sub> , 3CrO <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	100.00		

b) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Behandeln einer erwärmten CrO<sub>3</sub>-Lsg. mit überschüssigem Ammoniumuranat, Abfiltrieren des ungelöst gebliebenen Anteils und Verdunsten der Lsg. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelbe tafelförmige Kristalle. Nach VRBA monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.8016:1:1.0196$ ;  $\beta = 107^{\circ}29'$ . Gipskristallen ähnliche Kombination von  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ , dicktafelig nach  $b$ . Gekrümmte Flächen.  $(110):(010) = *52^{\circ}36'$ ;  $(011):(010) = *45^{\circ}48'$ ;  $(011):(110) = *53^{\circ}31'$ . [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 552).] Habitus und Winkelverhältnisse stimmen mit denen von K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O überein, mit dem es wohl isomorph ist. Zers. sich beim Glühen unter B. von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und UO<sub>3</sub>. Zers. sich beim Kochen mit W. ähnlich wie II, A, a). Ll. in angesäuertem Wasser. FORMÁNEK.

		FORMÁNEK	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	5.02	4.77	
UO <sub>3</sub>	55.53	56.44	
CrO <sub>3</sub>	29.05	28.51	
H <sub>2</sub> O	10.40		
<hr/>		<hr/>	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2UO <sub>3</sub> , 3CrO <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	100.00		

II. Alkaliuranylchromate. A. *Kaliumuranylchromate.* a) K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — 1. Durch Versetzen von (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2 Mol.) mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (1 Mol.) in Lsg. unter fortwährendem Umrühren. Der anfangs ausgeschiedene Nd. löst sich wieder auf. — 2. Durch Behandeln einer konz. gelinde erwärmten Lsg. von CrO<sub>3</sub> mit überschüssigem frisch vorbereitetem Kaliumuranat und Abfiltrieren des ungelöst gebliebenen Kaliumuranats. — Die nach (1) oder (2) erhaltenen Lsgg. werden über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunstet. — Gelbe, tafelf- bzw. säulenförmige Kristalle. Nach VRBA monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.7566:1:0.9714$ ;  $\beta = 107^{\circ}22'$ . Formen wie bei I, C, b) mit  $a\{100\}$ . Zwillinge nach  $a$ .  $(110):(010) = *54^{\circ}10'$ ;  $[011):(010) = *47^{\circ}10'$ ;  $(011):(110) = *54^{\circ}52'$ ;  $(011):(0\bar{1}\bar{1}) = 25^{\circ}17'$ . [S. a. P. GROTH.] Ll. in schwach angesäuertem W. Verwandelt sich beim Kochen mit W. in ein gelbes Pulver, ein alkaliärmeres Kaliumuranylchromat. Derartig durch Zers. mit sd. W. erhaltene Verb. wechseln in der Zus. je nach der Menge des W. und der Kochdauer; in der Lsg. befindet sich stets K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. FORMÁNEK.

		FORMÁNEK			
K <sub>2</sub> O	8.73	8.95	8.95		
UO <sub>3</sub>	53.36	53.61	53.41	53.77	
CrO <sub>3</sub>	27.92	28.12	27.88	27.86	27.49
H <sub>2</sub> O	9.99	10.25	10.27	10.57	10.49
<hr/>		<hr/>			
K <sub>2</sub> O, 2UO <sub>3</sub> , 3CrO <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	100.00	100.93	100.51		

b) K<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, 7H<sub>2</sub>O. — Durch Fällen von (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. WIESNER (*Anz. böhm. Naturf.-Vers.* 1882, 61; *C.-B.* 1882, 777).

c) K<sub>6</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, 7H<sub>2</sub>O. — Wie b). WIESNER.

d) K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. — Wie b). WIESNER.

e) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3(UO<sub>2</sub>)CrO<sub>4</sub>, 14H<sub>2</sub>O. — Wie b). — Goldgelbe seidenglänzende Nadeln. Wie b), c) und d) durch W. zersetzt. Wie jene wohl Zers.-Prod. einer primär fallenden Verb. durch Wasser. WIESNER.

B. *Natriumuranylechromat*.  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Behandeln einer gelinde erwärmten  $\text{CrO}_3$ -Lsg. mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  und Verdunsten der filtrierten Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . FORMÁNEK; RIMBACH (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860); BÜRGER (*Beitr. zur Kenntn. der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn 1904*, 50). — Gelbe kleine körnige, kristallographisch nicht bestimmbare Kriställchen. In W. leicht und vollständig löslich. FORMÁNEK. Gelbe warzige glänzende, an der Luft nicht zerfließliche Kristalle. W. zers. nicht, denn:

t	In 100 T. Lsg. gef.		$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3$	In der Lsg.
	$\text{UO}_2$	Cr		$\text{UO}_2 : \text{Cr}$
20°	25.57	7.35	52.52	1 : 299

Auf höhere Temp. konnten die Verss. nicht ausgedehnt werden, da die Löslichkeitskurve anscheinend so stark ansteigt, daß die Lsg. eine sehr schwerfl. syrupartige Beschaffenheit annimmt, und genaue Trennung der Lsg. vom Bodenkörper untunlich wird. RIMBACH. BÜRGER.

FORMÁNEK		Berechnet	RIMBACH Gefunden
$\text{Na}_2\text{O}$	5.54	5.78	48.07
$\text{UO}_3$	51.47	51.79	14.02
$\text{CrO}_3$	26.93	27.08	
$\text{H}_2\text{O}$	16.06	16.25	
<hr/>			
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{UO}_3, 3\text{CrO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.90	

Uran und Wolfram.

A. *Uranwolframate*. A<sup>1</sup>. *Uranowolframat*.  $\text{UO}_2, 3\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Saures Ammoniumwolframat [wahrscheinlich das gewöhnliche Salz (S. 742)] fällt wss.  $\text{UCl}_4$  bräunlich. Die blaßgrüne Fl. enthält noch  $\text{WO}_3$  mit etwas  $\text{UO}_3$ . — Sd. KOH entzieht dem feuchten Nd. sämtliches  $\text{WO}_3$ , dem getrockneten nur einen Teil;  $\text{NH}_3$  entzieht auch dem feuchten nur einen Teil; glühendes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sämtliche Säure.  $\text{HNO}_3$  löst das  $\text{UO}_2$  als  $\text{UO}_3$  und hinterläßt gelbe Wolframsäure, die  $\text{UO}_3$  zurückhält. Färbt sich mit HCl blau und löst sich zu einer grünen Fl., aus der Alkalien Uranouranioxyd fällen. Unl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . RAMMELSBERG.

RAMMELSBERG			
$\text{UO}_2$	272	25.28	25.88
$3\text{WO}_3$	696	64.68	64.84
$6\text{H}_2\text{O}$	108	10.04	9.25
<hr/>			
$\text{UO}_2, 3\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	1076	100.00	99.97

A<sup>2</sup>. *Uranylwolframate*. a) *Von unbestimmter Natur*. — Hellgelb, Unl. in W., l. in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und in stärkeren Säuren. BERZELIUS.

b) *Basisch*.  $\text{UO}_3, \text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus Uranylacetat und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . — Gelber, amorpher Nd. Swl. in Wasser. LEFORT (*Compt. rend.* **87**, 749; *J. B.* **1878**, 300).

c) *Normal*.  $\text{UO}_3, 3\text{WO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus Uranylacetat und Natriumbiwolframat. Gelber Nd. Heller und löslicher in W. als b). LEFORT.

B. *Ammoniumuranowolframat*. — Mit  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3$  werden ähnliche Resultate erhalten wie bei D.) u. E.) (S. 1198). GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, 174; *J. B.* **1895**, 716).

C. *Uranylbiswolframat*.  $3\text{UO}_3, 2(9\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3), 7 + 23\text{H}_2\text{O}$ . — Durch doppelte Umsetzung von  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  und  $2\text{BaO}, 9\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 19\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von HCl und Verdampfen in trockner Luftleere. — Kristallinische harte

an den Gefäßwandungen außerordentlich fest haftende Krusten. D. der gesättigten Lsg. bei 15° etwa 3.15. KLEIN (*Bull. soc. chim.* [2] **36**, 207; *Compt. rend.* **93**, (1881) 494; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 391).

CHRÉTIEN			
3UO <sub>3</sub>	864	15.10	14.39
18WO <sub>3</sub>	4176	73.07	74.25
2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	2.39	
7H <sub>2</sub> O	126	2.20	2.87
23H <sub>2</sub> O	414	7.24	7.25
<hr/>			
3UO <sub>3</sub> , 2(9WO <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 7 + 23H <sub>2</sub> O	5720	100.00	

UO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, 9WO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O scheint nicht zu kristallisieren. 2UO<sub>3</sub>, 9WO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O und UO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O, 2(9WO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), xH<sub>2</sub>O konnten nicht erhalten werden. KLEIN.

D. *Kaliumuranowolfram.* 9K<sub>2</sub>O, 6UO<sub>2</sub>, 8WO<sub>3</sub>, 34H<sub>2</sub>O. — Analog E.) erhalten. — Olivengrün, Kristallinisch. Unl. in h. W. und HCl. Fällt Ag und Hg aus ihren Nitraten. — Scheint doppelte Umsetzung mit BaCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> zu erfahren. GIBBS.

LOEB bei GIBBS			
9K <sub>2</sub> O	846	17.12	
6UO <sub>2</sub>	1626	32.92	33.21
8WO <sub>3</sub>	1856	37.58	37.69
34H <sub>2</sub> O	612	12.38	12.50
<hr/>			
9K <sub>2</sub> O, 6UO <sub>2</sub> , 8WO <sub>3</sub> , 34H <sub>2</sub> O	4940	100.00	

E. *Natriumuranowolfram.* 12Na<sub>2</sub>O, 6UO<sub>2</sub>, 8WO<sub>3</sub>, 25H<sub>2</sub>O. — Man löst UO<sub>3</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, behandelt die Lsg. mit metallischem Zn, und das sich nach einiger Zeit ausscheidende graugrüne, in k. W. unl. Pulver (wahrscheinlich basisches Uranosulfat) mit einer Lsg. von 5Na<sub>2</sub>O, 12WO<sub>3</sub>, 28H<sub>2</sub>O. — Dunkelolivengrün, kristallinisch. Kochen mit HNO<sub>3</sub> oxydiert und gibt eine gelblich-weiße Mischung (oder vielleicht Verb.) von UO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub>. Kochen mit Alkalihydroxyden zers. unter Abscheidung von UO<sub>3</sub> und B. von Natriumwolfram. GIBBS.

LOEB bei GIBBS			
12Na <sub>2</sub> O	744	15.92	
6UO <sub>2</sub>	1626	34.77	34.08
8WO <sub>3</sub>	1856	39.69	40.09
25H <sub>2</sub> O	450	9.62	9.47
<hr/>			
12Na <sub>2</sub> O, 6UO <sub>2</sub> , 8WO <sub>3</sub> , 25H <sub>2</sub> O	4676	100.00	

## Uran und Molybdän.

A. *Uranmolybdän.* — Entsteht ähnlich wie E.) [S. 1200]. STAVENHAGEN u. SCHUCHARD (*Ber.* **35**, 909; *C.-B.* **1902** I, 850).

B. *Uranmolybdate.* B<sup>1</sup>. *Uranmolybdat.* U(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. α) *Wasserfrei.* — Durch Reduktion von 3UO<sub>3</sub>, 7MoO<sub>3</sub> mit Methyl-, Äthyl- und höheren Alkoholen. [Vgl. a. unter B<sup>2</sup>.a.)] — Grün. — Gef. 42.52% U, 34.32Mo (ber. 42.53, 34.40). LANCIEN (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908** I, 1763).

β) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O(?)*. — Überschüssiges wss. UCl<sub>4</sub> gibt mit Ammoniummolybdat einen grünscharzen Nd. Die überstehende Fl. ist dunkelblau, weil sich ein Teil des UO<sub>2</sub> mit einem Teil des MoO<sub>3</sub> in gelöst bleibendes UO<sub>3</sub> und in blaues Molybdänoxid verwandelt hat; fügt man daher zu dieser Fl. mehr Ammoniummolybdat, so entsteht ein dunkelblauer Nd., ein Gemenge von blauem Molybdänoxid und Uranmolybdat. Der grünscharze Nd., der durch anhaltendes Waschen mit h. W. vom blauen Molybdänoxid befreit ist, hinterläßt ein bräunliches Pulver

von  $\beta$ ), das mit wenig Uranylmolybdat gemengt ist. — Verliert beim Glühen 9.07%  $\text{H}_2\text{O}$  und schmilzt unter Sublimation von etwas  $\text{MoO}_3$  zu einer gelbgrünen Kristallmasse. Außerdem enthält es 39.5%  $\text{UO}_2$ . Kochendes  $\text{KOH}$  entzieht dem Pulver  $\text{MoO}_3$  und hinterläßt dunkles  $\text{UO}_2$ , das etwas  $\text{UO}_3$  enthält.  $\text{HCl}$  löst das Pulver mit grüner Farbe, die beim Verdünnen gelb wird. — Fällt man wss.  $\text{UCl}_4$  durch überschüssiges Ammoniummolybdat, so entsteht ein geringer bräunlicher Nd., der schnell dunkelgrün wird und sich beim Erhitzen in der darüber stehenden dunkelgrünen Fl. löst. RAMMELSBURG.

**B<sup>2</sup>. Uranylmolybdate.** a)  $(\text{UO}_2)\text{MoO}_4$ . — Aus Uranylacetat und  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  und Digerieren mit sd. W. nicht kristallisiert zu erhalten. COLORIANO (*Bull. soc. chim.* [2] 50, (1888) 451). — Durch Einw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  auf  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  in äquimol. Mengen. Ausbeute theoretisch. LANCIEN (*Compt. rend.* 144, 1434; *Bull. sci. pharmacol.* 14, 404; *C.-B.* 1907 II. 784). Das vollständige Auswaschen des Nd. bzw. die Trennung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bereitet Schwierigkeiten. VON BARTEL (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 1156; *C.-B.* 1908 I, 12). — Amorph. Bei der Darst. im Dunkeln weiß, im Licht gelb, LANCIEN; auch im Dunkeln schwach gelb. VON BARTEL. Wird an feuchter Luft butterartig. Unl. in W., Methyl- und Äthylalkohol, Ae., Essigsäure, Chloroform, Benzol, Toluol. Methyl- und Äthylalkohol, sowie Essigsäure verwandeln in grünes Uranomolybdat. Längeres Kochen mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  färbt zuerst ziegelrot und liefert weiterhin ein grünes Oxyd. Ll. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  mit grünlichgelber Fluorescenz. Beim Belichten ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften: Nach 30 Stunden goldgelb, unl. in  $\text{HNO}_3$ , die die Verb. nun nur noch weiß färbt. A. reduziert nicht mehr. Die Verb. ist radioaktiv. [Näheres hierüber bei LANCIEN und VON BARTEL.] — Gef. 55.3% U, 22.2 Mo (ber. 55.3, 22.3). LANCIEN.

b)  $3\text{UO}_3, 7\text{MoO}_3$ . *Uranylheptamolybdat*. — Wahrscheinlich Kondensation von Di- und Trimolybdat. — Durch Einw. von überschüssigem  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$  [S. 915] auf  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ . — Käsiger Nd., der sich schnell absetzt. Gelbes amorphes Pulver, ziemlich beständig. Gibt bei starkem Erhitzen  $\text{UO}_3$  und schwarzes  $\text{U}_2\text{O}_5$ . Die Mischung mit Kohlenpulver liefert vor dem Lötrohr U. Unl. in k. und h. W.; wird durch dessen Einw. butterartig. Mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  zers. in a),  $\text{UO}_3$  und  $\text{MoO}_3$ . Unl. in  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , mit denen es bei längerem Erhitzen Uranate bildet. [Vgl.  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (S. 1175).] Ll. in allen Mineralsäuren, k. u. h., mit schöner gelbgrüner Fluorescenz. Essigsäure, worin es unl. ist, reduziert zu a). Mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  schwarzer Nd., unl. im Überschuß von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , l. in Mineral- und organischen Säuren. Mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  rotbrauner Nd. oder Färbung je nach Konz., die Rk. wird durch Ggw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  verhindert; l. in h. verd.  $\text{HCl}$ . Mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  dunkelrotbrauner Nd., unl. im Überschuß. Mit  $\text{KCN}$  gelatinöser, dunkelgelber Nd., unl. im Überschuß. Mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in neutraler Lsg. gelber Nd. Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Ggw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  Gelbfärbung, selten Nd. Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibt eine 90%ige Lsg. der Verb. in  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in der Kälte und Wärme eine sehr stark grüne Färbung. (B. eines Uranylpermolybdat.) Die beiden letzten Rkk. besonders empfindlich. Bei Verdampfung der Lsg. in  $\text{HCl}$  erhält man Blaufärbung. (Reduktion von  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ .) *Mikrochemische Rkk.*: Bei Behandlung der  $\text{HCl}$ -sauren Lsg. einer Mo-U-Verb. mit überschüssiger  $\text{NaOH}$  und Fällen mit Thalliumsulfat erhält man  $\text{Tl}_2(\text{MoO}_4)$  [s. ds. Handb. IV, 1, 474].  $\text{HNO}_3$  zers. und hinterläßt beim Eintrocknen einen gelben Nd. von Thalliummolybdat. (Modifizierte Rk. von O. ETTINGER (*Z. Chem. u. Pharm.* 1864).) Die Lsg. gibt beim Fällen mit  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  zahlreiche klargelbe tetraedrische Kristalle von Natriumuranylacetat [S. 1181]. Bei gleichzeitigem Hinzufügen einer Spur eines Mg-Salzes entsteht Natriummagnesiumuranylacetat (Modi-

fikation und Anwendung der Rk. von STRENG [S. 1192]. [Im Original zu den einzelnen Rkk. mkr. Abbildungen.] — Gef. 38.51% U, 36.02 Mo (ber. 38.57, 36.04). LANCIEN (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908 I**, 1763).

c)  $\text{UO}_3, 8\text{MoO}_3$ . *Uranyloctomolybdat*. a) *Wasserfrei*. — Man setzt eine Lsg. von 4 g  $\text{UO}_3, 7\text{MoO}_3$  in 20 g  $\text{HNO}_3$  30 Stunden lang dem Sonnenlicht aus. 3.1801 g der Verb. b) bleiben in Lsg. Der unl. weiße Rückstand ist c, a). — Gef. 16.53% U, 53.399 Mo (ber. 16.551, 53.407). LANCIEN.

β) *Mit 13 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Durch Fällen von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$  [S. 915] mit  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ , Dekantieren, Lösen in reiner  $\text{HNO}_3$  und Verdampfen bis zur Kristallhaut. — 2. Bildet sich auch, wenn man eine gesättigte Lsg. von a) einige Tage sich selbst überläßt. — Lange prismatische Nadeln, sehr oft in Zwillingungsverwachsung. — Gef. 15.942% U, 51.461 Mo (ber. 15.95, 51.48). LANCIEN.

C. *Uranylsulfomolybdate*. — Uranylsalze geben mit  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  einen dunkelbraunen luftbeständigen Nd., mit  $\text{K}_2\text{MoS}_5$  ein dunkelrotes Pulver. BERZELIUS.

D. *Uranyljodmolybdat*.  $2\text{UO}_3, 3\text{MoO}_3, 2\text{J}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$  [?]. — [Im Original lautet die Formel:  $2\text{UO}_3, 3\text{MoO}_3, 4\text{J}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ . Doch muß nach den ber. und gef. Zahlen der Analyse von CHRÉTIEN die hier gegebene Formel angenommen werden.] — Durch Zusatz von 1 Mol.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  zu einer verd. k. Lsg. von 1 Mol.  $2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$  [S. 951]. — Gelb, kristallinisch. Wirkt energisch auf das polarisierte Licht. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 358).

CHRÉTIEN					
$\text{UO}_3$	30.41	30.45			
$\text{MoO}_3$	24.89	24.95			
J	38.48	29.25 } 9.12 }	38.37	29.22 } 9.1 }	38.32
O					
$\text{H}_2\text{O}$	6.22	6.31			
<hr/>					
$2\text{UO}_3, 3\text{MoO}_3, 2\text{J}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.08			

[Im Original ist statt 100.08 addiert 100.04.]

E. *Uranmolybdänchromtitanid*. — Nach dem aluminothermischen Verf. von GOLDSCHMIDT mit der Abänderung, daß die Metalloxyde mit A. zu einem dicken Brei angerührt werden. Zündung entweder nach GOLDSCHMIDT oder elektrisch oder durch rauchloses Geschützpulver. Die Temp. konnte durch Anwendung von Knallgasöfen gesteigert werden. Hierfür war aber kein geeignetes Tiegelmaterial zu beschaffen. U erteilt der Schlacke gelbes Leuchten, das durch Anwesenheit von Flußspat erhöht wird. STAVENHAGEN u. SCHUCHARD (*Ber.* **35**, 909; *C.-B.* **1902 I**, 850).

Dr. Haas u. Dr. Kieser.

## Nachträge und Berichtigungen.

### TITAN.

*Literatur* — Auf S. 2 ist hinter Z. 11 v. o. einzufügen:

WEISS, L. u. H. KAISER. *Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 345. [Die im folgenden hinter WEISS u. KAISER in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten die Seite in dieser Veröffentlichung.]

**I. Geschichte.** — In den Abschnitt auf S. 2 ist an entsprechender Stelle einzufügen. —

LAMPADIUS (*Prakt. Chem. Abh.* **2**, (1797) 124) erhielt durch Reduktion von natürlichem  $\text{TiO}_2$  mit C im Thontiegel durch  $1\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen über dem Gebläse eine dunkel kupferbraune, streng fl. M., die er für Ti ansah. Auch LAUGIER (*Schw.* **19**, (1817) 60) glaubte in den goldgelben Kristallen, die er bei Reduktion mit Öl in Höhlungen der mittleren Lage gewann, das Metall erhalten zu haben, während sie jedenfalls identisch mit den schon vorher bekannten „Hochofenkristallen“ waren. Diese hielt auch WOLLASTON (*Schw.* **41**, (1823) 83) für Ti, dessen Darst. (aus  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ) erst (vgl. a. S. 16) BERZELIUS 1825 (vgl. S. 14) gelang, nachdem H. ROSE gezeigt hatte, daß die von KLAPROTH und seinen Nachfolgern für  $\text{TiO}_2$  gehaltenen Prodd. Verh. mit K seien, und nachdem er zuerst reines  $\text{TiO}_2$  (vgl. S. 11) dargestellt hatte. In dem nach dem Verf. von BERZELIUS und ähnlichen erhaltenen amorphen Ti erblickt WINKLER (*Ber.* **23**, (1850) 2661) ein Gemenge niederer Oxyde. E. A. SCHNEIDER (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1894) 81) erkennt die Berechtigung dieser Ansicht an, spricht aber der, daß das Rk.-Prod. aus  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  und Na amorphes Ti sei, dieselbe Berechtigung zu. Von Veress, krist. Ti zu erhalten, haben die von NILSON u. PETERSEN 1887 (vgl. S. 15, 16) die besten Ergebnisse geliefert. WEISS u. KAISER (345).

**II. Vorkommen.** — Hinter S. 2, Zeile 28 v. u. sind folgende allgemeine Angaben über Titan-Mineralien einzufügen. — KEMP (*School. Min.*) bringt eine Zusammenstellung über die nach ihrer Massenhaftigkeit und ihrem Eisenreichtum möglicherweise nutzbaren Lager von titanhaltigen Magnetisenerzen (vgl. a. unter II, B.), in die er auch die Ilmenit [S. 4 u. S. 1202] führenden oder sogar hauptsächlich aus Titanisen bestehenden Massen einbezieht. Am ehesten werden die Sanderze im Hüttenbetriebe Verwendung finden können. Alle normalen Lagerstätten titanhaltiger Eisenerze stehen in einem Abhängigkeitsverhältnisse zu protogenen Silikatgesteinen, die als das Muttergestein jener angesehen werden können. Alle titanhaltigen massigen Magnetitkörper (mit Ausnahme der Sanderze) stehen nach Charakter und Entstehung in eng geschlossener Verwandtschaft und bilden einen bestimmten Erzkörpertypus. LANGE (*St. u. Eisen* **20**, 377; *Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 646). — Titanhaltige Mineralien finden sich in Schweden, Norwegen, in den Vereinigten Staaten, Kanada. Sie enthalten  $10\frac{3}{10}$  bis  $40\frac{0}{10}$  Ti, wenig P und S,  $35\frac{0}{10}$  bis  $60\frac{0}{10}$  Fe. DELVILLE (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **9**, (1905) 302; *Eng. Min. J.* **80**, (1905) 589; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1557). — Über die polymorphen  $\text{TiO}_2$ -Mineralien und die isomorphen Körper: SOLLAS (*Proc. Roy. Soc. [A]* **80**, 267; *C.-B.* **1908** I, 1736). — V. von Ti-Mineralien in Usambara. BAUM (*St. u. Eisen* **29**, 1619; *C.-B.* **1909** II, 1942).

b) *Ti* führende Mineralien. — In diesem Abschnitt auf S. 2 bis 8 sind die folgenden Mineralien neu einzufügen oder die Angaben über die schon erwähnten durch die neuen zu ergänzen.

*Aeschnytit*. [S. a. bei Nb und Ta (ds. Handb. VI).]

*Arizonit*. Ferrimetatitanat. Von Hackferry, Arizona, mit 58.26%  $\text{TiO}_2$ . CHASE PALMER (*Am. J. sci. (Sill.)* Okt. 1909) [auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 419, (1910) 298)]. [Im folgenden bedeuten die Zahlen in Klammern hinter CLARKE die Seitenzahlen im *U. St. Geol. Surv. Bull.* 419.]

*Blomstrandit*. Uranhaltiges Niobtitanat mit 18.30%  $\text{TiO}_2$ . Grünlichbraun im Gegensatz zu dem schwarzen schwedischen Mineral. Im zers. Pegmatit von Ambolotara bei Betafo (Madagaskar). LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 33, (1910) 321; *C.-B.* 1911 I, 680).

*Delorenzit*,  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{TiO}_2$ , ähnlich dem Polykras und Yttrokrasit. Rhombisch (0.3375 : 1 : 0.3412), lamellar ausgebildet. Härte 5.5 bis 6. D. etwa 4.7. Schwarz, in dünnen Splintern hell kastanienbraun, durchsichtig. Zerbrechlich mit muscheligen Bruch. Vor dem Lötrohr unschmelzbar. Enthält 66.03%  $\text{TiO}_2$ . Im Pegmatit von Caveggia, Val Vigezzo (Piemont). ZAMBONINI (*Z. Kryst.* 45, 76; *C.-B.* 1908 II, 344).

*Epistolit*. Im wesentlichen Natriumtitansiliconiobat. 7.22%  $\text{TiO}_2$ . Um Julianehaab, Grönland. [Näheres unter Nb und Si, ds. Handb. VI.]

*Euxenit*. Die reinsten Stücke einer Probe aus Brevig unterscheiden sich vom typischen Euxenit durch einen sehr hohen Titangehalt (45.74%) und nähern sich der Zus.  $2\text{RO} \cdot 3\text{TiO}_2$ . K. A. HOFMANN (*Ber.* 43, 2631; *C.-B.* 1910 II, 1629). Euxenit ist uranhaltiges Niobtitanat mit 19.10%  $\text{TiO}_2$ . Nur selten krist. Äußerlich meist in eine gelbe erdige M. umgewandelt, blauschwarz. D. 4.862. Im zers. Pegmatit von Ambolotara bei Betafo (Madagaskar). [Analyse a. a. O.] LACROIX. Im Euxenit aus dem Sötersdal (Südnorwegen) mit 31.05%  $\text{TiO}_2$ . LANGE (*Z. Naturw.* 82, (1910) 1; *C.-B.* 1911 I, 751).

*Ilmenit*. Auf der vorletzten Zeile dieses Abschnitts lies „DOBY“ statt „DABY“. Auf der letzten Zeile füge an: D. eines Materials aus Kragerö (mit 49.68%  $\text{TiO}_2$ ) 4.614, aus dem Ilmengebirge (mit 47.68%  $\text{TiO}_2$ ) 4.852, aus Tvedestrand (mit 21.58%  $\text{TiO}_2$ ) 4.910, aus Snarum (mit 5.66%  $\text{TiO}_2$ ) 5.041. G. DOBY u. G. MELCZER (*Z. Kryst.* 39, (1904) 540). Aus Elliott County, Kentucky, mit 49.32%  $\text{TiO}_2$ . T. M. CHATARD bei DILLER (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 38) [auch bei F. W. CLARKE (298)]. Aus Brasilien mit 41.64%  $\text{TiO}_2$  nach Abzug einer Titanitbeimengung von 16.74%. AZÉMA (*Bull. soc. franç. minér.* 34, 29; *C.-B.* 1911 I, 1241).

*Leukosphenit*.  $\text{Na}_4\text{Ba}(\text{TiO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ . Bei Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Süd-Grönland. G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* 24, (1899) 9; *Z. Kryst.* 34, (1901) 673).

*Molengraffit*. Aus Lujauriten (Transvaal) mit 27.70%  $\text{TiO}_2$ . BROUWER (*C.-B. Miner.* 1911, 129; *C.-B.* 1911 I, 1242).

*Nigrin*, Ferrititanat. Aus dem Orthoklas von Polanka bei Chrudim, D. 4.48, mit 28.30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 70.05%  $\text{TiO}_2$ , außerdem 0.12 MgO, 0.62 FeO, 0.76 SiO<sub>2</sub>, Summe 99.86. F. KOVÁŘ (*Z. chem. Ind. Prag* 1902; *Z. Kryst.* 39, (1904) 399).

*Pyrochlor*. Auf Z. 7 dieses Abschnitts lies *Förhandl.* 15, (1893) statt „15, (1883)“. Pyrochlor aus Quarzpegmatit mit 2.88%  $\text{TiO}_2$ . S. WEIDMANN (*Wisconsin Geol. Nat. Hist. Bull.* 16, 1; *N. Jahrb. Miner.* 1909 I, 226; *C.-B.* 1909 II, 470). [S. a. unter Nb und Ta (ds. Handb., VI).]

*Rosenbuschit*. Auf Z. 1 dieses Abschnitts lies „9, (1887)“ statt „9, (1857)“.

*Titanit*. Der von Ischia ist radioaktiv. PIUZZI (*Rad.* 7, 178; *C.-B.* 1910 II, 832). Titanit von Rauris: SEISSER (*Z. Kryst.* 47, 321; *C.-B.* 1910 I, 1743). BRUCKMOSER (*Ber. Wien. Akad.* 116, (1908) 1653; *N. Jahrb. Miner.* 1910 I, 35; *C.-B.* 1910 I, 1173).

*Titanomagnetit*. Die Existenz ist fraglich. Ist in vielen Fällen eine mechanische Mischung von Magnetit und Ilmenit. J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 62).

*Warwickit*. Zu S. 8, Z. 2 v. u. in diesem Absatz. — Hinter „Survey“ ist einzufügen: *Bull.* 64.

*Xanthitan*. D.<sup>24</sup> 2.941. L. G. EAKINS.

Auf S. 8 ist am Schluß von Abschnitt b) einzufügen:

Ein neues Titanat aus den Drusen des Epprechtsteines bildet kleine schwarze, stark glänzende monokline Kriställchen (0.60560 : 1 : 0.61046,  $\beta = 74^\circ 46' 48''$ ). Härte etwa 6. D. > 3.196. Wegen der Spärlichkeit des Materials konnte nur  $\text{TiO}_2$  und etwas MgO nachgewiesen werden. DÜRRFELD (*Z. Kryst.* 47, 242; *C.-B.* 1910 I, 1174). — Ein dem Euxenit in gewisser Beziehung ähnliches schwarzes Mineral, D. 4.975, aus der Provinz Batum ent-

enthält 33.31%  $\text{TiO}_2$ . G. P. TSCHERNIK (*Annuaire Géol. Min. Russ.* 5, (1902) 196; *Z. Kryst.* 39, (1904) 625).

c) *Mineralien, in denen Ti als akzessorischer Bestandteil vorkommt.* — In diesem Abschnitt auf S. 8 bis 10 sind die folgenden Mineralien neu einzufügen oder die Angaben über die schon erwähnten durch die neuen zu ergänzen.

*Amphibol* von Pierrepoint, N. Y., mit 0.11%  $\text{TiO}_2$ , T. M. CHATARD; von Warwick, Mass., mit 0.63%  $\text{TiO}_2$  (Beimengung von Rutil), E. A. SCHNEIDER; von Palmer Center, Mass., mit 1.32% bzw. 1.73%  $\text{TiO}_2$ , W. F. HILLEBRAND; vom Table Mountain, Californien, nach W. VALENTINE mit 0.76%  $\text{TiO}_2$ , TURNER (*U. St. Geol. Surv., Ann. Rep.* 17, I, 521); vom Beaver Creek, Big Trees quadrangle, Cal., mit 0.77%  $\text{TiO}_2$ , W. VALENTINE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 168, 206); vom Tioga road, südöstlich vom Mount Hoffmann, Mariposa Co., Cal., mit 1.21%  $\text{TiO}_2$ , W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 168, 208); aus dem Granit von Butte, Montana, mit 1.43%  $\text{TiO}_2$ , H. N. STOKES; sämtlich bei F. W. CLARKE (266).

*Andesin.* Vgl. bei Nephelinsyeniten.

*Anophorit*, eine neue Hornblende vom Katzenbuckel, enthält 5.37%  $\text{TiO}_2$ . FREUDENBERG (*Mitt. Bad. Geol. Landesanst.* 6; *N. Jahrb. Miner.* 1910 I, 34; *C.-B.* 1910 I, 1172).

*Augite.* Der Gehalt an Ti ist vielfach weit größer als angenommen wird (Fehler bei der Reinigung); gef. in Augit vom Kimandjaro, D. 3.36, 2.39%  $\text{TiO}_2$ , vom Falkenberg in Böhmen, D. 3.39, 1.01 im Löslichen, 5.58 im Unl., von der Höhl bei Fladungen in der Rhön, D. 3.27, 2.40 im Löslichen, 6.31 im Unl. G. BECKER (*Ber. Erl.* 33, (1901) 219; *Z. Kryst.* 38, (1904) 317). — Diopsid aus dem Websterit von Hebbville, Maryland, nach T. M. CHATARD mit 0.13%  $\text{TiO}_2$ , G. H. WILLIAMS (*Ann. Geol.* 6, 35); von den Leucite Hills, Wyoming, nach W. F. HILLEBRAND mit 3.03%  $\text{TiO}_2$ , CROSS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 4, (1897) 115); Diallag aus dem Gabbro von Ashland County, Wisconsin, mit 1.29%  $\text{TiO}_2$ , HILLEBRAND; Pyroxen aus dem Orthoklas-Gabbro beim Haystack Mountain, Livingston quadrangle, Montana, nach G. STEIGER mit 1.42%  $\text{TiO}_2$ , W. H. EMMONS (*J. Geol.* 16, 193); Augit aus dem Nephelin-Basalt, Black Mountain, Uvalde quadrangle, Texas, mit 4.82%  $\text{TiO}_2$ , von Two Buttes, Col., mit 3.00%  $\text{TiO}_2$ , HILLEBRAND; Pyroxen, ebendaher, mit 0.70%  $\text{TiO}_2$ , HILLEBRAND; Augit aus dem Basalt bei Grants, Mount Taylor-Gebiet, New Mexico, mit 1.82%  $\text{TiO}_2$ . T. M. CHATARD; sämtlich bei F. W. CLARKE (262).

*Beauxit.* Vgl. a. GAUTIER (*Rev. gén. Chim. pure appl.* 13, (1910) 389; *C.-B.* 1911 I, 587).

*Biotit*, Bronzeglimmer von der Laurel Creek Corundum-Grube, Rabun County, Georgia, enthält nach E. A. SCHNEIDER 1.18%  $\text{TiO}_2$ , F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 419, (1910) 289); Biotit aus dem Granit von Butte, Montana, nach H. N. STOKES 3.51%  $\text{TiO}_2$ . WEED (*J. Geol.* 7, 737) nach F. W. CLARKE. Biotit (veränderter) von der Zirkon-Grube, Green River, Henderson County, Nord-Carolina, enthält nach E. A. SCHNEIDER 1.68%  $\text{TiO}_2$ . F. W. CLARKE u. E. A. SCHNEIDER (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 90) [auch bei F. W. CLARKE (292)]. Kanadische Biotite enthielten 0.26 und 0.56%  $\text{TiO}_2$ . J. E. EGLESON (*Trans. Soc. Canada* [III] 10, (1904) I, 57).

*Bravoit.*  $(\text{NiFe})\text{S}_2$ . Von Minasraga, Peru, mit 0.93%  $\text{TiO}_2$ . W. F. HILLEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 1027) [auch bei F. W. CLARKE (243)].

*Chloritoid.* Aus der Nähe von Liberty, Maryland, mit 1.19%  $\text{TiO}_2$ . L. G. EAKINS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 168, 50) [auch bei F. W. CLARKE (291)].

*Chrysolith.* Solcher aus dem Olivingabbro vom Westufer des Birch Lake, Minnesota, enthält nach W. F. HILLEBRAND 1.22%  $\text{TiO}_2$ . BAYLEY (*J. Geol.* 1, 688) bei F. W. CLARKE (270).

*Datolith.* Vom Berge Karadagh auf der Krim mit Spuren Titand. GÖRGEY u. GOLDSCHMIDT (*Z. Kryst.* 48, 619; *C.-B.* 1911 I, 837).

*Diallag.* Von San Pablo, Californien, mit 0.10%  $\text{TiO}_2$ . W. C. BLASDALE (*Bull. Dep. Geol. Univ. Cal.* 2, (1901) 327; *Z. Kryst.* 38, (1904) 691).

*Diopsid.* S. Augite.

*Dumortierit.* Von der nördlichen Gabelung des Washougal River, Skamania County, Washington, mit 0.95%  $\text{TiO}_2$ . W. T. SCHALLER (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 262) [auch bei F. W. CLARKE (278)].

*Fayalit.* Von der Insel Pantellaria mit 1.19% Titan. SOELLNER (*Z. Kryst.* 49, 138; *C.-B.* 1911 I, 1608).

*Glauklophan* von San Pablo, Californien, enthält 0.39 bzw. 0.14%  $\text{TiO}_2$ . BLASDALE.

*Glimmer* aus Quarzschiefer, Shoemakers quarry bei Stevenson Station, Green Spring Valley, Maryland, enthält nach E. A. SCHNEIDER 1.05%  $\text{TiO}_2$ , F. W. CLARKE (286); Mariposit

aus der Josephine Goldquarzgrube, Bear Valley, Mariposa County, Californien, 0.18%  $\text{TiO}_2$ . W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **167**) [auch bei F. W. CLARKE].

*Granat.* Von Hawkes's quarry, Goshen, Mass., (Almandit) mit 0.24%  $\text{TiO}_2$ ; von Eltoro, südlich von Los Angeles, Cal., (Grossularit) mit Spuren, G. STEIGER bei F. W. CLARKE (269); von Llano Co., Texas, (Spessartit) mit Spuren. W. H. MELVILLE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **90**) [auch bei F. W. CLARKE].

*Hypersthen.* Vom Tokajer Berg, Ungarn, mit 0.73%  $\text{TiO}_2$ , W. F. HILLEBRAND bei F. W. CLARKE (261).

*Kaolinit* von Hockessen, Delaware, enthält nach G. STEIGER 0.17%  $\text{TiO}_2$ , von Aiken, Süd-Carolina, nach STEIGER 0.65. F. W. CLARKE (296).

*Kryptotil* von Waldheim in Sachsen enthält 0.30%  $\text{TiO}_2$ . UHLIG (*Z. Kryst.* **47**, 215; *C.-B.* **1910 I**, 1173).

*Kyanit* von Clip, Arizona, enthält merkliche Mengen Titan. W. F. HILLEBRAND bei F. W. CLARKE (274).

*Lawsonit* von der Halbinsel Tiburon, Californien, enthält 0.38%  $\text{TiO}_2$ . W. F. HILLEBRAND bei F. W. CLARKE (274).

*Lepidomelan* aus Kanada enthält 0.09%  $\text{TiO}_2$ . J. E. EGLESON. Vgl. a. Nephelinsyenite.

*Monazit.* Aus der südlichen Serra dos Aymorés, Staat Espirito Santo, Brasilien, mit 2.62%  $\text{TiO}_2$ . FR. FREISE (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 145).

*Muscovit* aus Kanada enthält 0.21 und 0.23%  $\text{TiO}_2$ . J. E. EGLESON.

*Nephelinsyenite* und mit ihnen vergesellschaftete *Alkalisyenite* des östlichen Ontario enthalten  $\text{TiO}_2$  in geringer Menge (Spuren bis 0.82%), ADAMS (*Quart. J.* **64**, 127; *J. Geol.* **17**, 1; **16**, 7, 617; *Trans. Soc. Canada* [3] **2**, 76 ff.; *N. Jahrb. Miner.* **1910 II**, 238; *C.-B.* **1911 I**, 254). 2.50%  $\text{TiO}_2$  im Lepidomelan, Andesin, blauen und braunen Korund, aus Nephelin- und begleitenden Alkalisyeniten vom östlichen Ontario. ADAMS u. BALOW (*Trans. Soc. Canada* [3] **4**, 3; *C.-B.* **1911 I**, 920).

*Nephrit* aus dem Harz enthält 0.02%  $\text{TiO}_2$ . UHLIG (*N. Jahrb. Miner.* **1910 II**, 80; *C.-B.* **1911 I**, 253).

*Patronit* (Vanadinsulfid) von Minasraga, Peru, enthält 1.53%  $\text{TiO}_2$ . W. F. HILLEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1019) [auch bei F. W. CLARKE (245)].

*Phlogopit.* Solcher aus dem Wyomingit der Leucite Hills, Wyoming, enthält nach W. F. HILLEBRAND 2.09%  $\text{TiO}_2$ , GROSS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **4**, (1897) 115) [auch bei F. W. CLARKE (289)]; aus Kanada 0.16%  $\text{TiO}_2$ , J. E. EGLESON; 0.56%  $\text{TiO}_2$ , SCHNEIDER bei F. W. CLARKE u. G. STEIGER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **13**, (1902) 37; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 351; *Z. Kryst.* **33**, (1904) 679).

*Pienarit.* Unter den Nephelinsyeniten im Nordosten von Pretoria befindet sich diese titanreiche Varietät des Foyait, mit 7.1%  $\text{TiO}_2$ . BROUWER (*Kon. Akad. Wetensch., Amsterdam, Wisk. on Natk. Afd.* **18**, 563; *C.-B.* **1910 I**, 1547).

*Plumbonitobit.* Mit 1.20%  $\text{TiO}_2$ . HAUSER u. FINCKH (*Ber.* **42**, 2270; *C.-B.* **1909 II**, 420).

*Pyrophyllit* vom Deep River, Nord-Carolina, enthält nach G. STEIGER 0.73%  $\text{TiO}_2$ . F. W. CLARKE (297).

*Pyroxen.* Siehe Augite.

*Riebeckit* (Natriumferroferrisilikat) mit 1.43%  $\text{TiO}_2$ . KÖNIG bei F. W. CLARKE u. G. STEIGER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **13**, (1902) 27; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 338; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 677).

*Roscoelit.* Von der Stockslager-Grube bei Lotus, Eldorado County, Cal., mit 0.78%  $\text{TiO}_2$ . W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **167**) [auch bei F. W. CLARKE (290)].

*Samarskit.* D. 4.2, mit 1.42%  $\text{TiO}_2$ . A. LACROIX (*Compt. rend.* **152**, 559; *C.-B.* **1911 I**, 1240).

*Sapphir* aus Australien enthält 0.031%  $\text{TiO}_2$ , von Birma 0.04%  $\text{TiO}_2$ , aus Montana 0.058%  $\text{TiO}_2$ . Der orientalische Sapphir verdankt seine Farbe, abgesehen von anderen Stoffen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dem  $\text{TiO}_2$ . Es ist fraglich, ob das blaue  $\text{TiO}_2$  oder ein Ferrotitanat die Färbung bewirkt. VERNEUIL (*Compt. rend.* **151**, (1910) 1063; *C.-B.* **1911 I**, 422).

*Schizolith* (wesentlich Natriumcalciummanganosilikat) von Tutop Agdlerkofia, Distrikt Julianehaap (Grönland) enthält 0.68%  $\text{TiO}_2$ . CHR. CHRISTENSEN bei CHR. WINTHER (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 181; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 688).

*Staurolith* von Liberty Grove, Cecil Co., Maryland, enthält 0.55%  $\text{TiO}_2$ . G. STEIGER bei F. W. CLARKE (275).

*Tantalit*. [S. bei Nb und Ta (ds. Handb., VI).]

*Titanolitein*. Von Pfunders mit 5.30 und 3.51%  $\text{TiO}_2$ , von Findelen mit 6.10, DAMOUR (*Ann. Min.* [5] 8, (1855) 90); vom Val Malenco bei Chiesa mit 4.78%  $\text{TiO}_2$  (nach G. ANELLI). L. BRUGNATELLI (*Z. Kryst.* 39, (1904) 209). [Dort auch eingehende Beschreibung und weitere Literatur.]

*Turmalin*. Blaugrüner von Mesa Grande mit 0.06%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , blaurotsfarbener von Elba mit 0.04%  $\text{TiO}_2$ , schwarzer aus San Diego County, Californien, mit 0.36%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Lost Valley) bzw. 0.23 (Ramona). W. T. SCHALLER bei F. W. CLARKE (279, 280).

*Vesuvian*. Aus Nevada, 24 km nordöstlich vom Silver Peak, mit 0.66%  $\text{TiO}_2$ ; von der südlichen Gablung des Indian Creek, bei Happy Camp, Siskiyou County, California, mit 0.10%  $\text{TiO}_2$ . G. STEIGER bei F. W. CLARKE (271).

*Yttrialit* von der Baringer Grube, Llano Co., Texas, mit 0.05%  $\text{TiO}_2$ . W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 13, (1902) 145) [auch bei F. W. CLARKE (275)].

*Zinnerz* vom Schlaggenwald, mit 0.44%  $\text{TiO}_2$ . LIEBISCH (*Ber. Berl. Akad.* 1911, 414; C.-B. 1911 I, 1525).

[Zu diesem Abschnitt vgl. a. die Rolle des Ti als färbenden Bestandteils unter „Physikalische Eigenschaften“, S. 1208.]

B. *Eisen und Eisenerze*. — Dieser Abschnitt auf S. 10 ist durch Folgendes zu vervollständigen. — *Magnetit* von Gallatin Range bei Bozeman, Montana, mit 2.71%  $\text{TiO}_2$ . T. M. CHATARD bei F. W. CLARKE (253). [S. a. Abschnitt A, c) u. S. 1201.]

C. *Gesteine und Bodenarten u. a.* — Zu S. 11, Z. 2 v. o. — 989 Analysen von Gesteinen ergaben im Durchschnitt einen Gehalt von 0.74%  $\text{TiO}_2$  [Einzelheiten a. a. O., 12 bis 231], F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 419, (1910) 7); 1811 Analysen nach WASHINGTON (*U. St. Geol. Surv. Bull., Prof. Paper* 14, (1903) 106) 1.039%, 397 (unvollständige) von britischen Gesteinen nach HARKER (*Geol. Mag.* [4] 6, (1899) 220) 0.12%. In je einem Gemenge von Sedimentärgesteinen, die K. G. GILBERT von H. N. STOKES analysieren ließ [meist aus gleichen Gewichtsmengen der einzelnen Gesteine zusammengestellt], wurden gef.: 27 mesozoische und känozoische Schiefer 0.46%  $\text{TiO}_2$ , 51 paläozoische 0.76, Gemenge der beiden Proben 0.65, 253 Sandsteine 0.25, 371 Sandsteine für Bauzwecke 0.41, 345 Kalksteine 0.06, 498 Kalksteine für Bauzwecke 0.08%. CLARKE (5 u. 10). Feldspathbasalte, Nephelinbasanite und Limburgite der Vulkane in der Provinz Gerona (Nordostspanien) enthalten auffallend viel  $\text{TiO}_2$  (3.83% bis 4.92%). H. S. WASHINGTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 24, 217; C.-B. 1907 II, 1353). Der Feldspat eines Pegmatits in Nelson Co., Virginia, [Analyse im Original] besteht aus Albit und Anorthit im Verhältnis 10:7. In diesem Pegmatit setzt sich ein Gang von Nelsontit auf, der zur Gewinnung von Rutil abgebaut wird. Dieses merkwürdige Gestein besteht aus Rutil und Apatit, wenig Ilmenit, Pyrit und Quarz mit 69.67%  $\text{TiO}_2$ . THORNTON JR. (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 31, 218; C.-B. 1911 I, 1243). Natronkalkfeldspäte aus Wisconsin, Minnesota und Massachusetts enthalten Spuren Titan. W. F. HILLEBRAND bei F. W. CLARKE (259).

Zu S. 11, Z. 16 v. o. — Die Angabe von Vogt ist wie folgt zu ergänzen: Eine große Anzahl von Kaolinen verschiedener Herkunft enthält 0.2 bis 1.2%  $\text{TiO}_2$ . VOGT (*Mitt. auf dem V. Intern. Kongress f. angew. Chem.; Z. angew. Chem.* 16, (1903) 595).

Zu S. 11, Z. 17 v. o. — Analysen einiger titanhaltiger nassauischer Thone: OBERNHEIMER (*Tonind. Ztg.* 27, 1475; *Z. angew. Chem.* 17, (1904) 403). Im Staßfurter Salzthon. W. BILTZ u. E. MARCUS (*Z. anorg. Chem.* 68, (1910) 91).

Zu S. 11, Z. 14 v. u. im ersten Absatz. — Dolomit-Marmor von Webster, Mass., enthält nach H. N. STOKES eine Spur Titan. F. W. CLARKE (255).

Zu S. 11, Absatz 1, Z. 4 v. u. — In chinesischen Teehöden 0.95, 0.53, 0.81%  $\text{TiO}_2$ . ROBINSON u. CAUGHEY (*J. Ind. Eng. Chem.* 2, (1910) 462; C.-B. 1911 I, 1152).

F. — Diesem Abschnitt auf S. 11 ist die Vorzeichnung zu geben:

F. *Auf der Sonne, in Sternen und in Meteoriten*. — Zu S. 11, Z. 3 von Abschnitt F. — Herrsch (neben V) im Spektrum der Sonnenflecken vor. H. L. CORTIE (*Astrophys. J.* 20, (1904) 253; *Sc. Abstr.* [A] 8, (1905) 20). — In Sternen der dritten Type findet sich  $\text{TiO}_2$ . A. FOWLER (*Proc. Roy. Soc.* [A] 79, 509; C.-B. 1907 II, 1394). [Vgl. a.

S. 17 und Nachträge dazu.] — Ein am 10. Juli 1899 bei Thomas Hill, Allegan, Michigan, gefallener Meteorstein enthält 0.08%  $\text{TiO}_2$ . MERRILL u. STOKES (*Proc. Washington Acad.* 2. 41) bei F. W. CLARKE (233); ein am 26. Mai 1893 am Beaver Creek, Distrikt West Kootenai, Brit. Columbiens, gefallener 0.09%  $\text{TiO}_2$ . HOWELL, HILLEBRAND u. MERRILL (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 47, (1894) 430) [auch bei F. W. CLARKE (238)].

**III. Verarbeitung von Ti-Mineralien auf Ti-Verbindungen.** — Zu S. 14, Z. 12 v. u. — Von den bisher angegebenen Verff. zur Reindarst. des  $\text{TiO}_2$  wurden mit gutem Erfolge angewandt das von MARIIGNAC [S. 12] und von WÖHLER [S. 12, 13], letzteres mit einer Abänderung im Schmelzprozeß. Man löst 70 g  $\text{TiO}_2$  (nach MARIIGNAC dargestellt) in der ber. Menge reiner HF1 (40%ig. pro analysi von KAHLBAUM) in einer geräumigen Platinschale (besonders leicht beim Erwärmen), setzt so lange konz.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. hinzu, bis kein Aufschäumen mehr eintritt, nutschts das hierbei ausgeschiedene  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  ab, krist. zusammen mit dem aus der Mutterlauge durch Abdampfen erhaltenen in großen Bleischalen um [näheres hierüber bei  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  und trocknet bei  $120^\circ$  im Thermostaten. Erheblich billiger und schneller erhält man die Verb. durch Schmelzen von (durch 10-stündiges Mahlen in einer Porzellankugelmühle) fein gepulvertem Rutil mit  $\text{KHF}_2$ . Der Rutil stammte aus Sao Paulo in Brasilien und enthielt 86.53%  $\text{TiO}_2$ , 10.40  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.12  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ , bzw. 93.45  $\text{TiO}_2$ , 2.25  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.98  $\text{SiO}_2$ . Man erhitzt je 20 g in einer mittelgroßen Platinschale mit der vierfachen Menge  $\text{KHF}_2$  durch zwei Teclu-Brenner und zwei Gebläse unter Rühren, bis das Ganze (nach etwa 10 bis 15 Min.) einen rotglühenden Fluß darstellt, wobei  $\text{SiO}_2$  vollkommen durch die HF1 verflüchtigt wird, sodaß die durch die ziemlich gleich starke Löslichkeit von  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  bedingten Schwierigkeiten beim Kristallisieren fortfallen, pulvert die schneeweißen ziemlich hygroskopischen Kuchen und krist. in Bleigefäßen aus W. unter Zusatz von etwas HF1 um. WEISS u. KAISER (353; C.-B. 1910 I, 1583).

Zu S. 14, vor Abschnitt IV. — 7. Trennung des  $\text{TiO}_2$  von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Einzelheiten s. ds. Handb., VI, unter Niob.

**IV. Darstellung des metallischen Ti.** — Hier hinter lies auf S. 14 statt „1. Aus  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ “:

1. Aus *Alkalisilicofluoriden.* — Auf S. 15 ist an Abschnitt 1. anzufügen. — Aus  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  und umgeschm. Na wird bei einmaliger Reduktion und Schlämmen mit W., ähnlich wie bei Zr [ds. Handb., Bd. VI, Nachträge], das weiter unten als Material A bezeichnete Metall mit 67.8% bis 76.2% Si [vgl. die Analyse] erhalten; bei zweimaliger Reduktion mit Na und Behandlung mit A. Material B. Reines geschm. Ti kann aus A oder B und aus Aluminiden [vgl. diese] durch Schmelzen in Stiffform mit dem elektrischen Lichtbogen im Vakuumofen mit 15 bis 20 Amp. gewonnen werden. [Näheres im Original.] Höhere Ströme, bis 150 Amp., veranlassen, besonders beim Schmelzen der Aluminide, bei denen das Al verdampft, lebhaftes Spratzen. Auch Ti verdampft zuweilen. WEISS u. KAISER (357, 388). [Vgl. a. unter 1, a.)] — 1, a)  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  wird mit der ber. Menge K in einem lose verschraubten eisernen Zylinder erhitzt, der sich in einem zweiten evakuierten Zylinder aus Cu befindet. Die Heizung erfolgt elektrisch durch einen Nickeldraht, mit dem der innere Zylinder umwickelt ist. Das Rk.-Prod. wird durch W. und A. ausgelaut. Das zurückbleibende schwarze Pulver, das in einem Falle an der Luft Feuer fing, enthielt wechselnde Mengen Ti, höchstens 73%. Wahrscheinlich findet anfänglich vollständige Reduktion statt, doch wird das fein verteilte Metall nachträglich durch das W. unter B. von TiO und  $\text{TiO}_2$  angegriffen. Verss. mit  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  und  $\text{BaTiF}_6$  lieferten noch schlechtere Ergebnisse. M. A. HUNTER (*J. Am. Chem. Soc.* 32, 330; C.-B. 1910 I, 1332; *Reusselaer Polyt. Inst., Engng. and Science Ser.*, Nr. 1; C.-B. 1911 I, 351).

2. *Aus  $TiCl_4$  und Na.* — Zum Schluß dieses Abschnitts auf S. 15. — c) Reines  $TiCl_4$  wird in einer Bombe aus Maschinenstahl, die einen inneren Druck von 40000 kg aushalten kann, mit der halben Menge Na unter besonders sorgfältigem Ausschluß der Luft reduziert. Die Rk. tritt beim Erhitzen auf dunkle Rotglut anscheinend plötzlich ein und entwickelt so viel Wärme, daß der größere Teil des Ti schm. Ausbeute 90% der Theorie. HUNTER.

3. — Auf S. 15 lies:

3. *Aus Titandioxyd und Titanaten.* a) Durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen.

Zu S. 16, Z. 9 v. o. — Erhitzen von  $TiO_2$  mit reinem Lampenruß im ARSEN'schen Vakuumofen gibt stets C und O enthaltende bläulich purpurrote Prodd., die im wesentlichen aus TiC und TiO bestehen. Das Material des Tiegels und die Temp. (1700° bis 2400°) sind auf die Zus. von Einfluß. Bei der höchsten Temp. und Anwendung eines Wolframtiegels ist der Gehalt an C am kleinsten. HUNTER.

Dann füge an:

b) Durch Reduktion mit Calcium. — Bereits von HUPPERTZ (*Dissert., Aachen 1904; C.-B. 1904 I, 1383*) erwähnt. — Man läßt Ca-Dampf in der Leere des elektrischen Ofens unter sorgfältiger Dichtung auf  $TiO_2$  wirken. In einen Platinwiderstandsofen nach HERAEUS wird ein einseitig geschlossenes 20 mm weites beiderseitig glasiertes Porzellanrohr gebracht, das vor Angriff durch Einschieben eines einseitig geschlossenen kürzeren Mannesmannrohres geschützt wird. In letzteres kommt das Ca und davor ein Eisenschiffchen mit dem  $TiO_2$ . Gegen das Mannesmannrohr wird ein zweites beiderseitig offenes geschoben. Durch den Gummistopfen des Porzellanrohres, der vor jedem Vers. in fl. Wachs getaucht werden muß, geht ein Glasrohr mit Hahn. Zwischen Hahn und Stopfen ist eine Geissleröhre zur Kontrolle der Leere angeschm. Das Pyrometer wird über den Eisenrohren eingeschoben. Man bringt die Temp. in etwa 40 Min. auf 600°, saugt die Luft aus und schließt den Hahn. Die Leere steigt schon unter 700° schnell, weil das verdampfende Ca sämtlichen O und N an sich reißt. Bei 1050° braucht man etwa zwei Stunden, um 2 g Ca nach dem vorderen Teil des Eisenrohres zu destillieren. Das Roh titan wird mit  $NH_4Cl$ -Lsg. gewaschen und bei 100° getrocknet. Das dunkelgraue bis schwarze Ti ist sehr rein [vgl. Analysen]. A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel 1907, 27*).

c) Durch Reduktion mit Silicium. — [Vgl. a. bei Cr, W, Mo.] Das aus Rutil gewonnene Prod. enthält 2.99% Fe, 20.37 Si und keinen Stickstoff. NEUMANN (*St. u. Eisen 28, 356; Z. Elektrochem. 14, 169; C.-B. 1908 I, 1501, 1669*).

d) Durch Reduktion mit Al. — Nach dem aluminothermischen Verf. bei Ggw. von Chloraten oder Perchloraten. [In Legierung mit Al?] K. A. KÜHNE (*D. R.-P. 179403 (1904); C.-B. 1907 I, 1474*). Durch Entzünden eines Gemenges von  $TiO_2$  mit Ca und Al in zerstreuten Flittern oder Kügelchen. W. PRANDTL u. B. BLEYER (*Z. anorg. Chem. 64, (1909) 223*).

e) Durch Reduktion mit H. — Man behandelt  $TiO_2$  in Weißglut mit einem Gemenge von H und Ammoniak. SOC. FRANÇ. AUER (*Oesterr. P. Aufgebot A. 4853 (1909); Z. Elektrochem. 17, (1911) 482*). Man erhitzt Ammoniumtitanat mit Reduktionsmitteln oder in reduzierender Atmosphäre (am besten in H, der mit N verd. ist) nicht wesentlich über die Reduktionstemp. Benutzt man die Salze organischer Basen, so muß das Ti nachträglich entkohlt werden. J. SCHILLING (*D. R.-P. Anm. Sch. 32750 (1909); Z. angew. Chem. 24, (1911) 910*).

Auf S. 16 ist vor Abschnitt V. einzufügen:

5. *Auf elektrothermischem Wege.* — Experimentelle Ergebnisse der Reduktion titanhaltiger Eisenerze. A. LODGUINE (*Trans. Am. Electrochem. Soc. 7, (1905) 157; Z.*

*angew. Chem.* 18, (1905) 1366]. Behandeln titanhaltiger Eisenerze. SINDING-LARSEN (*Am. F.* 17632 (1910)).

6. *Aus Verbindungen des niedrigwertigen Titans.* — Aus  $TiJ_2$  und wahrscheinlich auch aus  $TiCl_3$  [s. diese] durch H.

**V. Physikalische Eigenschaften.** — [Im Folgenden sind A und B die auf S. 1206 unter IV. als solche bezeichneten Materialien, C ein gleichfalls von WEISS und KAISER untersuchtes technisches Prod. der Firma BIERMANN in Hannover, D reines geschm. Material, E das von HUNTER nach Darst. 2. unter IV. (S. 1206) erhaltene Prod. Über F und G siehe bei den Analysen, S. 1210.]

Zu S. 16, Z. 9 von Abschnitt V. — Regulär, vermutlich isomorph mit Silicium. KOENIGSBERGER (*C.-B. Miner.* 1908, 565; *C.-B.* 1908 II, 1401). F und G unter der Lupe kleine blättrige Schuppen. WEISS u. KAISER. Unregelmäßige Klumpen, h. hämmerbar, k. spröde. D.<sup>18</sup> 4.51, gepulvert 4.49. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 27, 393; *C.-B.* 1909 II, 180). Material B erheblich unklarer als A, gleichmäßig tief schwarz. D silbergrau. Aus Aluminid erhalten etwas dunkler. Spröde, ritzt Glas und Stahl. Es gelingt damit gut, Glasplatten zu schneiden. WEISS u. KAISER. E besteht teils aus feinem Pulver, teils aus zusammengesintertem oder völlig geschm. reinem Ti. Hat das Aussehen von poliertem Stahl. In der Kälte hart und spröde. Läßt sich bei dunkler Rotglut wie Eisen schmieden, nicht zu Draht ziehen. HUNTER.

Zu S. 16, Z. 7 v. u. — F. für D 2200° bis 2400°. [Vgl. a. Darst. 1. unter IV. (S. 1206).] WEISS u. KAISER. Eine rohe Best. ergab für E 1800° bis 1850°. HUNTER. Ti mit etwa 5% C schmolz in Form eines Kegels in einem elektrischen Vakuumofen bei 2700° nur an der Spitze des Kegels etwas an. RUFF (*Ber.* 43, 1564; *C.-B.* 1910 II, 181). Läßt man zwischen Elektroden von Ti unter fl. Ar den elektrischen Strom als Funken oder als Lichtbogen übergehen, so findet kaum Zerstäubung statt. FISCHER u. ILIOVICI (*Ber.* 41, (1908) 4449; *C.-B.* 1909 I, 342).

Zu S. 16, Z. 3 v. u. — Ti verdampft zuweilen als Lichtbogen-Elektrode beim Behandeln mit 150 Amp. WEISS u. KAISER.

Zu S. 17, Z. 2 des dritten Absatzes. — D.<sup>19 bis 20</sup> für D (aus A oder B erhalten) 5.147. D.<sup>18 bis 20</sup> für D (aus Aluminid erhalten und daher mit Al verunreinigt) 5.048. D.<sup>18</sup> für A (in  $H_2O$ ) 3.466. (in frisch dest.  $CCl_4$ , D.<sup>19</sup> 1.5999) 3.392. D.<sup>19 bis 20</sup> für B (in  $H_2O$ ) 3.988. D. für C 3.952. WEISS u. KAISER. D. für E 4.50 (Mittel aus 4 Best.). HUNTER. D.<sup>18 bis 19</sup> für F 4.684, für G 4.803; At.-Vol. 9.304. WEISS u. KAISER.

Zu S. 17, Z. 7 des dritten Absatzes. — Spez. Wärme für D 0.1418 (Mittel aus 0.1437, 0.1408, 0.1421, 0.1394, 0.1439). Atomwärme 6.830. WEISS u. KAISER. Spez. Wärme zwischen  $-185^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  0.0824. P. NORDMEYER u. A. L. BERNOLLI (*Ber. d. physik. Ges.* 5, 175; *C.-B.* 1907 II, 10). Spez. Wärme für  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  0.1462, bis  $187.5^{\circ}$  0.1503, bis  $254^{\circ}$  0.1516, bis  $333^{\circ}$  0.1563. HUNTER.

Zu S. 17, Schluß des dritten Absatzes v. u. — Kommt als färbender Bestandteil in Betracht: bei grünem Zirkon, Korund, Granat, Turmalin, vielleicht auch bei Quarz und Topas. HERMANN (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 369; *C.-B.* 1909 I, 311). [Über Amethyst vgl. bei Titanitrid.]

Zu S. 17, Schluß des zweiten Absatzes v. u. — Thermomagnetische Eigenschaften: HONDA (*Ann. Phys.* [4] 32, 1027; *C.-B.* 1910 II, 857).

Zu S. 17, Z. 9 des letzten Absatzes. — Banden des  $TiO$ , erscheinen in den Spektren der dritten Sternstypen. A. FOWLER (*Proc. Roy. Soc. [A]* 79, 509; *C.-B.* 1907 II, 1394).

Zu S. 18, Z. 2 v. o. — Im Funkenspektrum der Mineralien erhält man mit einem Prisma gestreifte Banden, die in einem Spektroskop mit zwei Prismen sich leicht in klare und glänzende Linien auflösen. Vor allem ist charakteristisch 625.7 im Rot, ferner: 551.4, 521.0 und 508.5 im Grün, 457.2, 456.3, 455.1 und 453.6 im Blau. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 222). Außerdem gehen Anatas und Brookit (neben schwächeren) noch folgende starke (bzw. ziemlich starke) Linien: 551.3, (550.3, 547.9, 522.6, (522.3), 504.3, 503.8 u. 503.6, 501.6,

(501.3), 500.7, (500.0), 499.1, 498.1), 491.3 doppelt, 490.0, (488.5), 487.0, 485.6, 484.0, 480.6), 476.0, 450.1, 446.7, (444.3), 441.8), 439.4, 433.7, (431.3), 430.5), 430.0. DE GRAMONT (a. a. O., 228). Im elektrischen Flammenbogen erhält man entweder ein sehr linienreiches Bandenspektrum, dessen Banden nur mit sehr großer Dispersion auflösbar sind [vgl. a. P. FIEBIG (Z. *wiss. Phot.* 1910, 92)] oder ein Linienspektrum, das im sichtbaren Teil an hellsten Linien  $\lambda = 5512.74$  und  $5514.56$  ( $i = 20$ ), sowie  $\lambda = 5477.92$ ,  $5514.75$ ,  $5662.38$ ,  $5786.19$ ,  $5804.52$ ,  $6258.33$  ( $i = 10$ ) und außerdem eine große Zahl weniger heller aufweist. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 119, (1910) 75). Wellenlängenmessungen im sichtbaren Funkenspektrum: EDER u. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 118, (1909) 1077). Funkenspektrum in Fil.: KONEN u. FINGER (Z. *Elektrochem.* 15, 165; C.-B. 1909 I, 1459). Über den langwelligen Teil des Linienspektrums: FIEBIG (Z. *wiss. Phot.* 8, 73; C.-B. 1910 I, 1122). Einfluß des Druckes auf das Bogenspektrum: ROSSI (*Proc. Roy. Soc.* [A] 83, 414; C.-B. 1910 I, 1867). Einfluß eines starken magnetischen Feldes auf das Funkenspektrum: J. E. PURVIS (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, 41; *Se. Abstr.* [A] 10, (1907) 271).

Elektrische Eigenschaften: Material D leitet in Stücken und Pulver die Elektrizität vorzüglich, A in Stiffform äußerst schwach, B vollkommen. Spez. Widerstand von B 0.448 Ohm, C 0.125 Ohm. WEISS u. KAISER. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt bei etwa  $150^{\circ}$  ein deutliches Minimum, denselben Wert, der sich aus den Interpolationsformeln von KÖNIGSBERGER u. REICHENHEIM ergibt. KÖNIGSBERGER u. SCHILLING (*Physikal. Z.* 9, 347; C.-B. 1908 II, 5; *Ann. Phys.* [4] 32, 179; C.-B. 1910 II, 57). Vgl. a. KÖNIGSBERGER (Z. *Elektrochem.* 15, 97; C.-B. 1909 I, 811).

**VI. Chemisches Verhalten.** — Auf S. 18, Z. 3 v. o. ist vor 1. einzufügen:

*A. Reaktionen des gewöhnlichen Titans.*

Zu S. 18, Z. 5 von Abschnitt VI. 1. — Beim Einstreuen in die Flamme verbrennt A und B in Form intensiv leuchtender knisternder Sternchen, D mit überaus lebhaftem Funkensprühen. Beim Aneinanderschlagen zweier Stücke oder Anschlagen mit Stahl ebenfalls Funkensprühen. WEISS u. KAISER. Verbrennt an der Luft bei  $1200^{\circ}$ . HUNTER. In O beginnt die Rk. bei schwacher Rotglut. Verbrennungswärme auf 1 Aequ. für B 22.432 Cal., für C 22.034 Cal. (Mittel aus 4 Best.), für D +97.772 Cal. WEISS u. KAISER.

Zu S. 18, Schluß von Abschnitt VI. 2. — Beim Erhitzen und Wiedererkalten in H wird die Farbe etwas dunkler, wahrscheinlich durch Reduktion von noch vorhandenem  $TiO_2$  zu TiO. WEISS u. KAISER. Beim Erhitzen in H entsteht eine spröde harte M., im Aussehen dem TiC ähnlich. HUNTER.

Zu S. 18, Zeile 4 im Abschnitt VI. 3. — Bei A wurde die Rk. mit sd. W. zwar einige Mal beobachtet, ist aber der Verunreinigung durch Na zuzuschreiben. Bei dem mit Alkohol gereinigten Material B sowie bei C und D tritt mit W. niemals Rk. ein. WEISS u. KAISER.

Zu Z. 8 im Abschnitt VI., 4. auf S. 18. — Über das Verhalten von Material C und D gegen N vgl. bei Ti und N.

Zu S. 18, Z. 8 v. u. — D verbrennt beim Erhitzen in Cl mit weißer, ins Blaue spielender Flamme; die Rk. beginnt bei schwacher Rotglut. A, B, C liefern unter heller Feuererscheinung  $TiCl_4$ , das mit  $FeCl_3$  verunreinigt ist. WEISS u. KAISER.

Zu S. 19, Abschnitt VI., 6. — Einw. der Ra-Emission: RAMSAY u. USHER (*Ber.* 42, 2930; C.-B. 1909 II, 1524).

Zu S. 19, Abschnitt VI., 8.). — Die Materialien A, B, C sind ganz klar l. nur in HFl, l. unter Entw. von H in HCl und  $H_2SO_4$  durch andauerndes Erwärmen; unl. in  $HNO_3$ , wl. in Königswasser; sehr schnell l. in einem Gemisch von HFl und  $HNO_3$ . Dasselbe gilt für D. Doch wird dies völlig klar nur durch Schmelzen mit  $KHSO_4$  gelöst. WEISS u. KAISER.

Auf der letzten Zeile des ersten Absatzes dieses Abschnitts ist zu lesen: „S. a. SCHNEIDER unter II), S. 63\* anstatt „S. a. SCHNEIDER unter II), S. 64\*.

Zu S. 19, Abschnitt VI., 9. — Das Material D explodiert bei gelindem Erwärmen des Gemisches mit  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{KNO}_3$ . Die Materialien A, B und C verbrennen mit einer dem Magnesiumblitzlicht ähnlichen Lichterscheinung, Laugen greifen nicht an. WEISS u. KAISER. Material C verbrennt langsam (unter sehr langsamer Gasentw.) in  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg., ebenso, aber noch langsamer, in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. LEVI, MIGLIORINI u. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 593; *C.-B.* **1908** II, 482).

Auf S. 19 ist vor Abschnitt VII. einzufügen:

B. *Kolloides Titan.* — [Ebenso werden kolloides Cr, Mn, Mo, U, W, V, Ta, Nb, B, Si, Th, Zr, Pt, Os, Ir erhalten.] — Das durch mechanische Mittel oder durch Kathodenzerstäubung möglichst fein zerteilte elementare Ti wird unter mäßiger Erwärmung und gutem Rühren mit verd. sauren, dann mit verd. alkal. oder neutralen Lsgg. längere Zeit abwechselnd behandelt. Dazwischen wäscht man jeweils vollständig mit dest. W. oder einer anderen Imbibitionsflüssigkeit, z. B. A., aus und wiederholt diese abwechselnde Behandlung so oft, bis vollständige kolloide Lsg. erfolgt. Als saure Lsgg. dienen z. B. 0.5 bis 20%ige Lsgg. organischer Säuren (wie KCN, Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure) oder von Phenolen (wie Phenol, Resorcin, Phloroglucin) oder anorganischer Säuren (wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder von Salz-Lsgg. mit saurer Rk.,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  u. a.,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  u. a., Sulfaten, Disulfaten, Sulfiten, Pyrosulfaten. Als alkal. Lsgg. sind brauchbar 0.5 bis 10%ige Lsgg. von Alkali- und Erdalkalihydroxyden, Alkalikarbonaten,  $(\text{NH}_4)\text{CN}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  usw., Lsgg. von  $\text{NH}_3$  und der kräftigen organischen Basen (z. B. Methylamin, Pyridin und ähnlichen). Weniger gut können neutrale Salz-Lsgg. angewandt werden. Zur Herst. aller dieser Lsgg. können auch solche organische Mittel dienen, die das Imbibitionswasser bei den Solen vertreten können (z. B. Methylalkohol, A., Glycerin u. a.) [Theoretische Erörterungen im Original.] KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654). — Peptisation des koagulierten kolloiden Ti und Verwendung des peptisierten kolloiden Metalls wie bei Wolfram.

C. *Analysen der unter IV. erhaltenen Produkte.* — Nach WEISS u. KAISER:

	A		B (Mittel)		C Mittel
Ti	76.20	67.8	69.8	75.7	85.65
Fe					3.27
H					2.67
C					0.42
Al					1.99
Si					1.45
					0.94

Sämtliche Proben enthalten freien O. Material A ist ferner verunreinigt durch Pb, K, Na, Fl, Cl. N konnte nicht nachgewiesen werden.

D, gewonnen aus

	A und B		Aluminid
Ti	97.41	Ti	95.60
H	1.56	Al	2.78
C	0.30		
99.27		98.38	

Analyse einer technischen geschm. Probe nach WEISS u. KAISER und nach der Fabrik. [F geschmolzener Klumpen, G gepulvert nach KÜHNE (*D. R.-P.* 179403 (1904))]:

	F		G	
	WEISS u. KAISER	Fabrik	WEISS u. KAISER	
Ti	78.72	92.45	77.96	
Al	14.21	0.35	16.40	
Fe	3.79	3.35	3.28	
Si	1.80	2.78	1.63	
C	0.80	0.78	0.41	
H	} nicht vorhanden			
N				
99.32		99.71	99.68	

Die große Differenz in den Analysenwerten unter G beweist die große Ungenauigkeit und Schwierigkeit, die der alten Trennungsmethode des Ti von Al anhaftet. WEISS u. KAISER.

Nach BURGER: Die reinsten Prod. enthielten a) 99.5% Ti (gesamt), kein Ca, 0.2 Fe; b) 97.93 Ti, Spuren Ca; c) 99.6 Ti, kein Ca.

**VII. Atomgewicht.** — Zur letzten Zeile dieses Abschnitts auf S. 20. — Das internationale At-Gew. ist seit 1907 nicht verändert worden.

**IX. Übersicht über die Verbindungsformen des Ti.** — Zu S. 20. Z. 2 v. u. — Die durch Lösen von Ti in HCl erhaltene Lsg. von  $Ti^{II}$  färbt sich beim Kochen an der Luft allmählich violett. Vorsichtige Zugabe von  $HNO_3$  bewirkt zunächst Violettfärbung, dann Entfärbung. Mit  $TiCl_4$  wird die Lsg. sofort violett. Mit  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  oder  $(NH_4)_2S$  schwarzbrauner Nd., der bald stürmisch H entwickelt. Die mit KSCN sich bildende grüne Lsg. färbt reinen Ae. beim Schütteln nur wenig. Natriumacetat erzeugt wl. grünes Titanacetat, das auf Thon allmählich schwach rötlich wird. Beim Kochen mit  $HgCl_2$  scheidet sich  $HgCl$  ab. STÄHLER u. GÖRGES (*Ber.* 42, 3200; *C.-B.* 1909 II, 1534).

Zu S. 21, Z. 2 v. o. — Hinter „Zn“ ist einzufügen „oder Sn [vgl. S. 59]“.

Zu S. 21, Z. 5 v. o. — Bleischwamm reduziert  $Ti^{IV}$ -Lsg. sehr schnell. B. DIETHELM u. F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* 62, 129; *C.-B.* 1908 I, 2138).

Zu S. 21, Z. 6 v. o. — Die elektrolytische Reduktion des  $Ti^{IV}$  (in  $Ti(SO_4)_2$ -Lsg.) beruht nicht auf direkten Ladungsänderungen, sondern auf einer sekundären Wrkg. des elektrolytischen H (an Kathoden aus Pt und Cu; an letzteren reduziert vielleicht Kupferhydrid) oder Pb (an Kathoden aus Pb). DIETHELM u. FOERSTER. Lsgg. von  $Ti(SO_4)_2$  (mit 0.2 g-At. Ti und 10%  $H_2SO_4$ ) und von  $TiCl_4$  (in 30%ig. HCl mit 0.25 g-At. Ti) werden an Kathoden aus Pt oder Hg durch H, an solchen aus Cu anfänglich auch rein chemisch durch Cu reduziert. An Kathoden aus Pb geht Pb in  $PbSO_4$  über und reduziert dabei  $Ti^{IV}$  zu  $Ti^{III}$ , während  $PbSO_4$  durch den elektrolytischen H wieder zu Pb reduziert wird;  $TiCl_4$  wird zunächst durch Pb mehr als durch den Strom reduziert (scheinbare Stromausbeute 253%), aber die Reduktion wird durch den elektrolytischen H allein zu Ende geführt. PH. KOHL (*Über die elektrolyt. Reduktion von Titansalzen, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] (Plieningen) 1910, 64, 40). Die  $Ti(SO_4)_2$ -Lsg. wird zunächst tintenartig undurchsichtig und erst bei nahezu vollendeter Reduktion, die nie weiter als bis zu  $Ti^{III}$  geht, klar und violett. DIETHELM u. FOERSTER. Die farblose Lsg. wird zuerst schmutzig gelb, dann braun und undurchsichtig braunschwarz, um erst bei hohem Reduktionsgrade in Violett umzuschlagen und mit vollendeter Reduktion rein blauviolett (bei sich sonst ebenso verhaltender 0.25 g-atomarer Lsg. von  $TiCl_4$  rotviolett) und völlig durchsichtig zu werden. Die Potentiale steigen (in beiden Lsgg.) zunächst sehr schnell, dann langsam, weil die Dissoziation der Salze des  $Ti^{IV}$  wesentlich geringer als der des  $Ti^{III}$  ist. KOHL. An platinierem Pt ist die Geschwindigkeit der Reduktion sehr groß; an glattem viel kleiner; sie wird durch Beladung der Elektrode mit H noch weiter verzögert. An Cu verläuft die Reduktion zunächst langsam, sodaß sie bei etwas hoher Stromdichte Kathodenpotentiale erfordert, die etwa 0.3 Volt über den Gleichgewichtspotentialen der Lsgg. liegen, dann sehr schnell. An Bleikathoden ist die Kurve stark nach der Seite der kathodischeren Potentiale zu verschoben; die Geschwindigkeit der Reduktion ist unabhängig von der Konz. der  $Ti^{IV}$ -Lsg. Die Stromausbeute ist an Pb, amalgamiertem Pb und an Cu am besten, an nicht platinierem Pt am schlechtesten, an platinierem besser; an letzterem hört aber die Reduktion auf, wenn noch etwa 6%  $Ti(SO_4)_2$  unverändert sind [vgl. a.  $Ti_2(SO_4)_3$  weiter unten]. DIETHELM u. FOERSTER. Die Reduktion des  $Ti(SO_4)_2$  ist vollständig,

außer an glattem Pt, an dem die letzten Reste von  $Ti^{IV}$  nicht mehr verändert werden, weil die Titanotitani-Lsg. ein Gleichgewichtspotential von  $+0.07$  Volt erreicht, sodaß sie bei weiterer Stromzufuhr unter Entw. von H sich wieder oxydiert.  $TiCl_4$  ist an glattem Pt völlig reduzierbar, weil das Endpotential der reduzierten Lsg. noch unter dem Potential des H liegt. Bei Erwärmung des Elektrolyten durch stärkere Ströme geht die Stromstärke erheblich zurück, wohl weil  $TiO_2$  ausfällt, als positives Kolloid zur Kathode geführt wird und dort als Diaphragma mit großem Widerstande wirkt. Wird der Elektrolyt wieder auf Zimmertemp. abgekühlt, so steigt die Stromstärke auf den ursprünglichen Wert. KOHL.

Zu S. 21, Z. 2 v. u. im ersten Absatz. — Lsgg. von  $Ti^{IV}$  sind wesentlich weniger dissoziiert als von  $Ti^{III}$ , die des  $Ti(SO_4)_2$  noch schwächer als des  $TiCl_4$ . KOHL.

Zu S. 22. Schluß des ersten Absatzes. — Gleichgewicht  $Ti^{III} + H \rightleftharpoons Ti^{IV} + H$ : DENHAM (*Z. physik. Chem.* **72**, 641; *C.-B.* **1910** II, 66).

**X. Analytisches. A. Nachweis.** — Zu S. 22, Z. 7 des zweiten Absatzes. — Hinter „Nachweis“ ist einzufügen: [Vgl. a. S. 41 bis 42 und die Nachträge dazu.]

Zu S. 22, Abschnitt X, A, a). — Über das Verhalten in der Phosphorsalzperle vgl. a. bei den Titanitriden.

Zu S. 22, Abschnitt X, A, b). — Hier lies:

b) *Mit  $H_2O_2$  und anderen Perverbindungen.* — Dann füge entsprechend ein. —  $H_2O_2$  färbt  $K_2TiF_6$ -Lsg. (5 g in 400 ccm W.) tiefgelb. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1250). Eine in 1 ccm 0.00001826 g  $TiO_2$  enthaltende Lsg. von  $TiO_2$  in HCl wird durch starkes  $H_2O_2$  nur schwach gelblich gefärbt. H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 20). Die Färbung mit  $H_2O_2$  wird durch große Mengen von Alkalisulfaten gebleicht, stärker bei Ggw. von freien Säuren und bei Temp.-Erhöhung. MERVIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **28**, 119; *C.-B.* **1909** II, 1944). — Schmelzen mit  $Na_2O_2$  (nicht Erhitzen mit  $K_2S_2O_8$  oder mit Perkarbonaten) führt  $TiO_2$  in eine l. Verb. über, deren Lsg. in W. durch  $H_2SO_4$  rot wird. Zu starkes Erwärmen zers. die Verb. Bei starker Verd. ist die Farbe gelb. Ggw. von HFl und von  $H_3PO_4$  macht die Färbung schwächer. J. H. WALTON JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 481; *C.-B.* **1907** II, 268).

Zu S. 22, Abschnitt c). — Zwischen „c)“ und „1.“ ist einzufügen: *Nachweis mit organischen Verbindungen.*

Zu c) 1. auf S. 22. — Die Rotfärbung, die Titansäure in  $H_2SO_4$ -Lsg. durch Hydrochinon noch bei 0.000001 T. Ti gibt, wird durch Ggw. von  $WO_3$  beeinträchtigt. G. MAGRI u. G. ERCOLINI (*Atti dei Linc.* [5] **16** I, 331; *C.-B.* **1907** I, 1705). Sehr empfindlich ist die Rot- bis Braunfärbung des Morphins und die Kaffeebraunfärbung des  $\beta$ -Naphthols; ziemlich empfindlich die Rotbraunfärbung des Resorcins (nicht gefärbt durch Nb, Ta, W). Codein wird schwach gefärbt (vielleicht infolge Ggw. von Morphin),  $\alpha$ -Naphtol grün bis dunkelgrünlichbraun, Pyrogallol stumpf dunkelrot, Salicylsäure tief rot, Apomorphin hellrotbraun, Narcein braun, Berberin klar braun, Narkotin braun. Die Phenole und Alkaloide werden in kleiner Menge in 8 bis 10 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  gelöst, worauf man festes  $K_2TiF_6$  zugebt. In den meisten Fällen wird die Farbe bei Verd. mit W. zerstört. Nicht gefärbt werden Cinchonidin, Strychnin, Chinidin und Atropin. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 196).

Zu c) 2. auf S. 22. — Salicylate ( $NH_4$ - oder Na-) fallen sd. fast neutrale Titanitrat-Lsg. nicht, sondern färben nur gelb (Unterschied von Zr und Th). M. DITTRICH u. S. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 344; *C.-B.* **1908** I, 298).

*Auf S. 22 ist hinter Abschnitt c) 2. einzufügen:*

3. *Dioxymaleinsäure* gibt mit Lsgg. des  $Ti^{IV}$  intensiv rötlichbraune Färbung. Die Rk. ist 15- bis 20 mal so empfindlich wie die mit  $H_2O_2$ . Alkalihydroxyde oder -carbonate entfärben fast vollständig, Fl bleicht. *Dioxyweinsäure* färbt in der Kälte nicht, gibt aber bei  $70^\circ$  bis  $80^\circ$ , wie Dioxymaleinsäure in konzentrierteren Lsgg., einen schokoladenbraunen Nd. FENTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *C.-B.* **1908** II, 497; *Ber.* **43**, 267; *C.-B.* **1910** I, 520). Dioxymaleinsäure dürfte auf  $Ti^{IV}$  zunächst reduzierend wirken, sodaß die gefärbte Verb. ein Salz des  $Ti^{III}$  ist. Ebenso verhält sich Dioxyweinsäure. PICCARD (*Ber.* **42**, (1909) 4341; *C.-B.* **1910** I, 96).

4. *Chromotropensäure* (eine Dioxynaphtalindisulfosäure) und ihre Alkalisalze geben in sauren Ti-Lsgg. (2 ccm  $TiCl_4$  in 100 ccm 5%ig. HCl) tiefrote Färbung. (Unterschied von Zr, Nb, Ta, Dianerde.) Die Empfindlichkeit ist größer als die der  $H_2O_2$ -Rk. Denn Lsgg.,

die verdünnter als 0.00001826 g  $TiO_2$  in 1 ccm sind, werden noch intensiv rot gefärbt. Die Intensität der Färbung nimmt proportional dem Gehalt an Chromotropsäure zu. Die Empfindlichkeit wird (wie bei  $H_2O_2$ ) durch  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaC_2H_3O_2$  nicht vermindert, durch  $HFl$  und  $NH_4Fl$  nicht unerheblich beeinträchtigt;  $Na_2HPO_4$  fällt  $Ti$ , ehe Chromotropsäure (und  $H_2O_2$ ) wirken kann. Die gefärbte Lsg. zeigt ein im blauen und violetten Teil lichtschwaches Spektrum, während der rote, gelbe und grüne Teil nicht verändert wird. GEISOW. Freie Mineralsäuren beeinträchtigen die Rk., im allgemeinen direkt proportional ihrer Menge. Bei Ggw. von merklichen Mengen Oxalsäure kann man 0.000025 g  $TiO_2$  in 50 ccm sehr deutlich erkennen. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 99).

5. *Kw'kuna*. Der Auszug der durch W. von den l. Verunreinigungen befreiten Wurzel mit absol. A. gibt mit saurer  $Ti$ -Lsg. Rotfärbung. (Andere Färbungen mit  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ , Dianerde). GEISOW (*Dissert.*, 23).

Zu S. 22, Abschnitt A, d). —  $H_2S_2O_4$  färbt saure  $Ti$ -Lsgg. tief rot; die Färbung entsteht auch, wenn man  $Ti$ -Lsgg. mit einer Lsg. von  $NaHSO_3$  versetzt und durch  $Zn$  reduziert. GEISOW.  $H_2SO_4$ -Lsg. [oder  $H_2S_2O_4$ ?] färbt  $K_2TiF_6$ -Lsg. gelb, ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1248), sofort orange-gelb. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 52). [Über die Einw. anderer Reduktionsmittel s. S. 42 u. Nachträge dazu.]

Zu S. 23, Z. 6 v. o. —  $Zn$  und  $HCl$  gibt mit  $K_2TiF_6$ -Lsg. eine klare grüne, PENNINGTON, meergrüne, HALL, Färbung. [S. im übrigen S. 42 und die Nachträge dazu.] — Erwärmt man Titansäure mit wenig verd.  $HCl$  (1 : 1) und etwas Zinkblech und gießt die Lsg. nach einiger Zeit allmählich in eine w. Lsg. von Seignettesalz, die durch wenig Indigo-Lsg. gerade blau gefärbt ist, so verschwindet die Blaufärbung (Empfindlichkeit 0.00004 g  $Ti$ ); die Färbung kommt beim Schütteln wieder. Noch empfindlicher (0.00001 g  $Ti$ ) ist die Rk. bei Verwendung von Methylenblau, am besten ohne Seignettesalz. E. KNECHT (*Chem. Ztg.* **31**, 639; *C.-B.* **1907** II, 485).

Auf S. 23 ist nach dem ersten Absatz einzufügen:

e) *Im Gang der qualitativen Analyse*. — Qualitative Trennung von den übrigen Metallen. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908**, II, 1125.) — Nachweis im Lauf der qualitativen Unters. ohne Verwendung von  $H_2S$  und  $(NH_4)_2S$ . PAMFIL (*Monit. scient.* [4] **21**, (1910) 641; *C.-B.* **1911** I, 1322.) — Einwendungen hiergegen: ROCHE (*Monit. scient.* [5] **1**, I, 87; *C.-B.* **1911**, I, 1442.)

*Vergleichende Übersicht über die Rkk. der  $Ti^{II}$ ,  $Ti^{III}$  und  $Ti^{IV}$ -Lsgg.* — Auf S. 23 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen. — Brenzcatechin im Überschuß gibt mit stark verd.  $Ti^{III}$ -Lsgg. gelborange Färbung, die viel intensiver als die mit Oxalsäure und 15 mal empfindlicher als die  $H_2O_2$ -Rk. ist, sodaß 0.0002 mg in 1 ccm W. noch deutlich erkennbar sind. Die Rk. wird durch Mineralsäure verhindert, durch Alkalihydroxyde, -karbonate und  $NH_3$  abgeschwächt. PICCARD. Gibt man in 1 bis 2 l W. 1 ccm 10%  $CuSO_4$ -Lsg. und dann 5 ccm käufliche  $Ti_2(SO_4)_3$ -Lsg. und rührt gut um, so beginnt sich nach einigen Min. sehr fein verteiltes  $Cu$  auszuscheiden (noch bei 1 T.  $Cu$  in 1 000 000 T. Lsg.), das im auffallenden Lichte kupferrot, im durchgehenden blau ist. Bei 1 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  in 1 l tritt der Nd. fast sofort ein; die Fl. wird undurchsichtig und sieht fast wie festes  $Cu$  aus. E. KNECHT (*Ber.* **41**, 499; *C.-B.* **1908** I, 1141).

B. *Bestimmung*. — Zu S. 23, Z. 2 v. u. — Schnelle und genaue Methode zur Best. BARNEYBY u. ISHAM (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 957; *C.-B.* **1910** II, 998.) Abgekürzte Methode. BARNEYBY u. ISHAM (*Eng. Min. J.* **91**, 216; *Chem. Ztg.* **35**, (1911) *Rep.*, 185.)

Zu S. 24, Schluß des ersten Absatzes. — Über Aufschluß vgl. a. GILES (*Chem. N.* **99**, 1, 25; *C.-B.* **1909** I, 510) und unter Abschnitt D). [S. 25 und weiter unten].

Zu S. 24, zweitem Absatz. — Maßanalytische Best. GALLO (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 658; *C.-B.* **1908** II, 829); HIBBERT (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 189; *C.-B.* **1909** I, 2018); NEUMANN (*St. u. Eisen* **30**, 457; *C.-B.* **1910** I, 1585); WEISS u. KAISER (*Z. anorg. Chem.* **65**, 361; *C.-B.* **1910** I, 1538).

Zu S. 24, drittem Absatz. — Kolorimetrische Best. MERVIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **28**, 119; *C.-B.* **1909** II, 1944); WEISS u. KAISER; NEUMANN. Empfindlichkeit. WELLS (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 504; *Z. anorg. Chem.* **70**, 395; *C.-B.* **1911** I, 1558, 1885.) Anwendung des Helianthins. GAUTIER (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **14**, 16; *C.-B.* **1911** I, 843.)

Zu S. 24, Schluß des vierten Absatzes. — Maßanalytische Best. durch  $Fe_2(SO_4)_3$ . NEWTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **25**, 130; *Z. anorg. Chem.* **57**, 278; *C.-B.* **1908** I, 1091.) Verbesserung des Verf. von NEWTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **25**, 130; *C.-B.* **1908** I, 1091) durch GEMMEL (*Analyst* **35**, 198; *C.-B.* **1910** II, 110.)

*C. Trennungen des Titans bzw. des  $TiO_2$ .* — In diesen Abschnitt auf S. 24 und 25 ist bei den betreffenden Nrn. einzufügen:

2. *Al:* WEISS u. KAISER (*Z. anorg. Chem.* **65**, 345; *C.-B.* **1910** I, 1583). [Vgl. a. die Anm. zu den Analysen auf S. 1210.] NEUMANN (*St. und Eisen* **30**, 457; *C.-B.* **1910** I, 1585).

8. *Fe:* DITTRICH u. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 348; *C.-B.* **1908** I, 298). WEISS u. KAISER. Gleichzeitige Abscheidung von Ti und Zr bei Ggw. von Fe. DITTRICH u. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 337; *C.-B.* **1908** I, 297).

10. *Fe und Al:* WEISS u. KAISER.

15. *Zr:* DITTRICH u. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 346; *C.-B.* **1908** I, 298).

19. *Nb und Ta:* WEISS u. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, 65; *C.-B.* **1909** II, 1973). [S. a. ds. Handb. VI.]

*Auf S. 25 ist vor Abschnitt D. einzufügen:*

21. *Von den übrigen Metallen:* Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908**, II, 1125).

*D. Spezielle Methoden.* — Auf S. 25 ist „2. Analyse *Ti-haltiger Silikate*“ zu ändern in: 2. *Ti-Best. in Mineralien.* — Es ist dann zu den Angaben auf S. 25 zuzufügen: PAMFIL (*Monit. scient.* [4] **21**, (1910) 641; *C.-B.* **1911** I, 1322). Studien über die Analyse titanhaltiger Erze. BORNEMANN u. SCHIRMMEISTER (*Metall.* **7**, (1910) 711, 723; *C.-B.* **1911** I, 539). Best. in Thonerde mineralien nach der kolorimetrischen Methode. GAUTIER (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **14**, 14; *C.-B.* **1911** I, 842). Pertitansäure und ihr Einfluß auf die volumetrische Best. von Fe in Ti-haltigen Mineralien. KNECHT u. HIBBERT (*J. Soc. Chem. Ind.* **30**, 396; *C.-B.* **1911** I, 1720). Im Cumberlandit. WARREN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **25**, 12; *C.-B.* **1908** I, 884). Im Ilmenit. RÖER (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1225; *C.-B.* **1910** I, 57).

3. *Analyse Ti-haltiger Eisenerze.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 25. — BROWN (*Met. Chem. Engng.* **8**, (1910) 616; *Chem. Ztg.* **35**, (1911) *Rep.*, 60).

4. *Ti-Best. in Eisen und Stahl.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 25. — CLASSEN (*Z. angew. Chem.* **1888**, 195). Analyse siliciumreicher Ferrotitanlegierungen. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 877).

5. *In Böden und Pflanzenaschen.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 25. — Best. in thonhaltigem Kalkstein. ULLMANN u. BOYER (*Chem. N.* **100**, (1909) 323; *C.-B.* **1910** I, 963).

**XI.** — Auf S. 25 lies hier statt „XI. Verwendung von Ti-Verbb.

**XI. Verwendung des Titans und seiner Verbindungen.** — Zu S. 25, Z. 7 im ersten Absatz dieses Kapitels. — Weifstrübung von Gläsern und Emailen durch  $TiO_2$ . WUPPERMANN u. Co. (*D. R.-P.* 115016 (1900); *Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 67). Herst. von Titanemail. CHEMISCHE FABRIK GÜSTROW, HILLRINGHAUS & HELLMANN (*D. R.-P.* 207001 (1906); *C.-B.* **1909** I, 1295).  $TiO_2$  in Krystallglasuren. ENDELL (*Sprechsaal* **44**, 1; *C.-B.* **1911** I, 934). Rutil bei Erzeugung der braunen Bunzlauer Glasur. BERGE (*Sprechsaal* **44**, 130; *C.-B.* **1911** I, 1162). Ti in Email. MAYER u. HAVAS (*Sprechsaal* **44**, 188; *C.-B.* **1911** I, 1456).

Zu S. 25, Z. 5 v. u. im ersten Absatz von Kapitel XI. — Verbb. der allgemeinen Formel  $X_2SO_4 \cdot TiO_2SO_3$  ( $X = Na, K, NH_4$ ) sind für die technische Verwendung, z. B. als Farbbeize, sehr geeignet. Auch können daraus verwertbare Ti-Verbb. [Näheres im Original] gewonnen werden. F. M., D. D. a. H. SPENCE (*D. R.-P.* 123860 (1899); *Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 955). Verwendung von Ti-Salzen in der Wollfärberei: GAWARD (*Färber-Ztg.* **20**, 8; *C.-B.* **1909** I, 597). Zu Färbzwecken: LADOFF (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 642; *C.-B.* **1910** I, 1067).

Zu S. 26, Schluß des ersten Absatzes. — Titrimetrische Best. organischer Farbstoffe durch Reduktion mit  $TiCl_3$ . PICCARD (*Ber.* **42**, (1909) 4341; *C.-B.* **1910** I, 95). — Titration von Chloraten: KNECHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 434; *C.-B.* **1908** II, 96). Best. der Perchlorate mit Titanosalzen. ROTHMUND (*Z. anorg. Chem.* **62**, 108; *C.-B.* **1909** I, 1831); STÄHLER (*Chem. Ztg.* **33**, 759; *C.-B.* **1909** II, 1008); ROTHMUND u. BURSTALLER (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1245; *C.-B.* **1910** I, 681). —  $TiCl_3$  in der volumetrischen Analyse zur Best. der Chinone. KNECHT u. HIBBERT (*Ber.* **43**, (1910) 3455; *C.-B.* **1911** I, 264). — Verwendung zur Unterscheidung ein- und mehrwertiger Säuren. PICCARD (*Ber.* **42**, (1909) 4341; *C.-B.* **1910** I, 95). — Zur Best. kleiner Mengen Fluor. STEIGER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 219; *C.-B.* **1908** I, 1423). — Best. von Fe durch  $KMnO_4$  nach Reduktion mit Titanosulfat. NEWTON (*Chem. N.* **97**, 218; *Z. anorg. Chem.* **58**, 378; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 49, 409).  $TiCl_3$  zur Titration von Fe u. Cr. JATAR (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 673; *C.-B.* **1908** II, 727).

Zu S. 26, hinter Absatz 2. — Vorlesungsversuch: Füllen von metallischem Cu durch Titan-sesquisulfate. KNECHT (*Ber.* **41**, 491; *C.-B.* **1908** I, 1141).

Zu S. 26, dritter Absatz, Z. 2 v. o. — Elektrische Heizkörper. BÖLLING (*D. R.-P.* 204123 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1792).

Zu Z. 5 v. o. im dritten Absatz auf S. 26. — Feuersichermachen von Baumwollgewebe. H. SPFNCE (*Vortrag vor der Soc. of Dyers and Colorists in Manchester; Färberztg. (Lpz.)* **53**, 236; *Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1124).

Zum Schluß des dritten Absatzes auf S. 26. — Al-Ti-Legierungen [Herst. im Original] sind härter und elastischer als Al, besonders wertvoll bei gleichzeitiger Ggw. von Cr. LONGLEY (*D. R.-P.* 62460 (1891); *Z. angew. Chem.* **1892**, 297). — Herst. von Legierungen mit genau zu bestimmender Zus. KUŽEL (*D. R.-P.* 204496 (1908); *C.-B.* **1909** I, 238). — Legierungen von Zn und von Sn mit Ti, A. ROSSI u. TITANIUM ALLOY CO. (*Am. P.* 979393 u. 979394 (1909)), mit anderen Metallen. ROSSI, übertragen auf TITANIUM ALLOY MANUFACTURING CO. (*Am. P.* 986505 (1910)). — Ti wirkt bei hohen Tempp. gleich dem Si entschwefelnd. MÜLLER (*Metall.* **7**, (1910) 537; *Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 611).

Zu S. 26, Ende des Kapitels XI. — Titan im Hochofen. ROSSI (*J. Am. Chem. Soc.* **12**, 91; *Z. angew. Chem.* **1890**, 394). — Titaneisen. ROSSI, NAUGHTON, EDMONDS (*D. R.-P.* 118921 (1900); *Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 373). BAHLSSEN (*St. u. Eisen* **22**, 326; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 681). FEISE (*St. u. Eisen* **28**, 697; *C.-B.* **1908** II, 107). GUILLET (*Rev. Mét.* **1**, (1904) 506; *Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 341). GOLDSCHMIDT (*Electrochem. Ind.* **3**, (1905) 168, 226; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 110). DELVILLE (*Rev. Chim. pure appl.* **9**, (1905) 302; *Eng. Min. J.* **80**, (1905) 589; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1557). X. [unbenannter Autor]. (*Eng. Min. J.* **88**, (1909) 1066; *Chem. Ztg.* **34**, (1910) *Rep.*, 80). VON MULTITZ (*St. u. Eisen* **29**, 1593; *C.-B.* **1909** II, 1902). LADOFF (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 642; *C.-B.* **1910** I, 1067). VENATOR (*St. u. Eisen* **30**, 650; *C.-B.* **1910** I, 1995). — Erhöhung von Säurebeständigkeit von Fe-Cr-Legierungen durch Ti. MONNARTZ (*Metall.* **8**, 161, 193; *C.-B.* **1911** I, 1799). — Verschmelzen titanhaltiger Eisenerze auf titanfreies Eisen und auf siliciumarme Ti-Verbb. oder -Legierungen auf elektrischem Wege: BORCHERS (*D. R.-P.* 230122 (1908); *C.-B.* **1911** I, 361). Herst. von titanfreiem Eisen: H. BRUN-LANDMARK (*Norw. Pat.* 20623 (1909)). Bedeutung des Ti für die Technik, unter besonderer Berücksichtigung der Stahlindustrie: HAENIG (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, 177, 196, 208, 221; *C.-B.* **1908** I, 2166).

Als neuere Verwendungsarten treten ferner hinzu: In der Beleuchtungstechnik: Glüh-lampenfäden. SOC. FRANC. D'INCANDESCENCE PAR LE GAZ (SYSTÈME AUER) (*D. R.-P.* 234220 (1909); *C.-B.* **1911** I, 1618); KUŽEL [Vgl. bei Legierungen u. unter VI, B. (S 1210)]. — Titancarbid für Flammenbogenelektroden. ALLGEMEINE ELEKTRIZITÄTSGESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 231231 (1910), 233125 (1910); *C.-B.* **1911** I, 697, 1165); LADOFF (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 711; *C.-B.* **1910** I, 1304). — Titansuboxyd für elektrische Leiter mit feuerfestem isolierendem Überzug. GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 206109 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1055).

Verwendung von Stickstoffverbindungen des Titans: Zur Darst. von NH<sub>3</sub>. BAD. ANILIN- & SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 202563 (1907), 204204 (1907), 204847 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1656, 1902; **1909** I, 412; *Österr. P.* 40719). Von Titanitridecarbid zur Darst. von Alkali- und Erdalkalicyaniden und Cyanamiden (wie bei Titanitrid [vgl. dieses, S. 1221]) BAD. ANILIN- & SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 200986 (1907); *C.-B.* **1908** II, 838; *Franz. P.* 337001 (1908); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 412).

## Titan und Sauerstoff.

A. TiO. *Titanmonoxyd*. — Zu S. 27, Z. 8 v. o. — Lies: „J. B. 1890“ statt „J. B. 1990“.

E. Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Zu S. 28, Z. 4 v. o. — Statt Titantrioxyd lies *Titan-sesquioxyd*.

Zu S. 28, Z. 3 v. u. im Abschnitt E. — Violetrot, metallglänzend. Ditrigonal-skalenoedrisch. [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 103).]  $\alpha = 87^{\circ}10'$ .  $a:c = 1:1.316$ . Kombination von  $c\{111\}$  mit  $r\{100\}$  und  $n\{31\bar{1}\}$ . D. 4.601. FRIEDEL u. GUÉRIN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 38).

J. TiO<sub>2</sub>. I. *Wasserfrei*. — Hier hinter ergänze auf S. 29:

P. *Allgemeines*.

Zu S. 29, Ende von Abschnitt J, 1<sup>a</sup>. — Theoretische Betrachtungen über den Polymorphismus von Rutil, Brookit und Anatas. W. J. SOLLAS (*Proc. Roy. Soc. [A]* **80**, 267; *C.-B.* **1908** I, 1736). — Tribolumineszenz bei mineralischer Titansäure. KARL (*Compt. rend.* **146**, 1104; *C.-B.* **1908** II, 217). Dielektrizitätskonstante von künstlichem  $TiO_2$   $E = 31$ , elektrochemisch dargestellt 7.7. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 114).

Im Anfange des letzten Absatzes auf S. 29 ist einzufügen:

### 1<sup>2</sup>. Einzelne Verbindungen.

a) *Rutil*. β) *Darstellung*. — Zu S. 30, Z. 3 v. o. — Einfluß von Beimengungen bei der künstlichen Darst. des Rutils: H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner., Beilage* **10**, (1896) 470).

Zu S. 32, Ende des ersten Absatzes. — Rutil aus der Nähe von St. Peters Dome, Distrikt Pikes Peak, Co., D.<sup>19</sup> 4.288, mit 94.93%  $TiO_2$ , 3.77 FeO, 1.37  $SiO_2$ , 0.71  $H_2O$ , Summe 100.78. L. G. EAKINS bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 253). [Vgl. a. WEISS u. KAISER und unter e.) weiter unten.]

Zu S. 32, Z. 3 im dritten Absatz. — Auf etwa 1000° erhitzter Rutil hat ein Emissionsspektrum, das Maxima bei 2,4, 3,2, 5,5 und 7,0  $\mu$  zeigt. Das Transmissions-Spektrum ist zu niedrig, als daß diese als Absorptionsbanden auftreten könnten. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1908) 168).

Zu S. 33, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — Statt „*J. Soc. Chem. Ind.*“ lies „*N. Jahrb. Miner.*“.

Zu S. 33, Ende des ersten Absatzes. — GENTH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **1882**, 400). Doss (*N. Jahrb. Miner.* **1894** II, 147).

b) *Brookit*. — Zu S. 34, Z. 4 v. u. im Abschnitt  $\gamma$ ). — Zeigt für Li:  $\alpha = 2.5048$ ,  $\beta = 2.5418$ ,  $\gamma = 2.6444$ ,  $2V = 23^\circ 14'$ ; für Na 2.5832, 2.5856, 2.7414,  $17^\circ 7'$ , für Tl:  $\alpha = 2.6265$ . WÜLFING u. ROSENBUCH (*Mkr. Physiogr. d. Mineralien* I, **2**, 123, 53). Achsenwinkel auch bei VON ZEPHAROVICH (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 581). Auf 1000° erhitzter Brookit strahlt sehr wenig Licht aus. Im Transmissionspektrum ist bei 3,1  $\mu$  eine Bande sichtbar. Leitet bei 1000° die Elektrizität gut. COBLENTZ.

c) *Anatas*. — Zu S. 35, Z. 13 v. u. — Hat die Brechungsindices  $\omega$  und  $\epsilon$  für Li: 2.5183 und 2.4523, Na: 2.5618 und 2.4886, Tl: 2.6066 und 2.5262. WÜLFING u. ROSENBUCH.

e) *Amorphes  $TiO_2$* . — Zu S. 36, Z. 3 von Abschnitt e). — Man schließt Rutil durch konz.  $H_2SO_4$  auf, oder löst käufliche Titansäure darin, verd. nach dem Erkalten, filtriert, fällt mit  $NH_3$  und gelbem Ammoniumsulfid, wäscht mit verd. wss.  $SO_2$  Eisen fort, glüht zur Entfernung (unvollständig) des S, löst in konz.  $H_2SO_4$ , verd. mit viel W. und erwärmt bei Ggw. von Natriumacetat, schm. den getrockneten Nd. mit der dreifachen Menge von reinem  $K_2CO_3$  8 Stunden im Platintiegel, löst die Schmelze in 20 bis 25%ig. HFl, krist.  $K_2TiF_6$  aus, raucht mit konz.  $H_2SO_4$  ab, fällt durch anhaltendes Kochen bei Ggw. von Natriumacetat und glüht den Nd. stark. Das Prod. ist von Nb, Ta, Fe, Mo und W völlig frei. H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München 1902*, 11). Käufliche Titansäure pflegt beträchtlich viel  $K_2TiF_6$  und  $NH_4F$  zu enthalten. Sie wird davon gereinigt durch Anrühren mit überschüssiger verd.  $H_2SO_4$ , Abdampfen in einer Platinschale, Verjagen des  $H_2SO_4$ -Überschusses durch dauerndes Erhitzen bis zum Glühen, Vereiben zu Pulver, längeres Behandeln mit überschüssigem verd.  $NH_3$ , sorgfältiges Auswaschen und Glühen. CL. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2657).

Zu S. 36, Z. 7 von Abschnitt e). — D. des scharf geglühten 4.21. GEISOW (*Dissert.*, 19).

Zu S. 36, Z. 11 v. u. — Gibt als Bogenelektrode starkes Licht, verbessert in dieser Beziehung Magnetitelektroden. B. MONASCH (*Illum. Eng.*, April **1910**; *El. World* **55**, (1910) 1219).

Zu S. 36, Z. 9 v. u. — Stark (längere Zeit bei etwa 1000°) geglühtes  $TiO_2$  (ebenso wie Rutil) löst sich praktisch nicht in konz.  $H_2SO_4$  und HFl, weniger stark geglühtes (durch Erhitzen der Orthotitansäure oder Metatitansäure auf 700° dargestelltes) leicht. BORNEMANN u. SCHIRRMESTER

(*Metall.* 7, 646; *C.-B.* 1910 II, 1870). HF<sub>l</sub> löst geglühtes sehr schwer. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 56). Die Löslichkeit geglühter Titansäure in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> begünstigt. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 71).

Zu S. 36, Z. 4 v. u. — Geschm. CuO scheidet darin gelöstes TiO<sub>2</sub> nicht in Kristallen ab (unähnlich SnO<sub>2</sub>). L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 60).

II. *Hydrate des TiO<sub>2</sub>*. — Zu S. 36, Z. 3 v. u. — Hinter „*Hydrate des TiO<sub>2</sub>*“ ist einzufügen:

II<sup>1</sup>. *Allgemeines*. — Zu S. 36, Z. 3 v. u. — Der saure Charakter des Hydroxyds ist sehr schwach, der basische stark ausgeprägt: Beim Schmelzen mit Alkali und Auslaugen der Schmelze mit W. bleibt fast das gesamte Ti ungelöst, während es sich leicht in Säuren löst und mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein beständiges Sulfat bildet. H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* 1902, 16).

Zu S. 37, Ende des ersten Absatzes. — Das aus Thonen abgeschiedene Hydroxyd hat die Fähigkeit, sauerstoffhaltige Stoffe (W., A., Aceton usw.) aufzunehmen, während es sauerstofffreie (Bzl., Toluol, CS<sub>2</sub>), mit Ausnahme der ungesättigten, an der Diffusion verhindert. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 65, (1909) 108; *C.-B.* 1910 I, 326). — Die Hydrate aus den diamantführenden Kiesen von Diamantina [vgl. DAMOUR (*Bull. soc. géol.* 1855/56)] enthalten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etwas Fe und Ca, Oxyde des Di, Y und Cers. H. GORCEIX (*Bull. soc. franç. minér.* 7, (1884) 179).

II<sup>2</sup>. *Einzelne Verbindungen*. a) *Orthotitansäure, α-Titansäure*. — Zu S. 37, Z. 9 von Abschnitt a). — Läßt sich aus stark schwefelsaurer Lsg. durch Alkalien und NH<sub>3</sub> auch in der Siedhitze fällen und mit h. W. auswaschen, ohne in Säuren schwerlöslich zu werden. BORNEMANN u. SCHIRRMEISTER.

Zu S. 38, Z. 7 v. o. — Geht beim Waschen mit reinem W., namentlich zuletzt, trübe durch das Filter, nicht bei Anwendung von 1/2<sup>o</sup>/ig. wss. NH<sub>3</sub>. Muß man mit Säure waschen, so ist eine verd., etwa 1<sup>o</sup>/ig. Essigsäure, nicht Mineralsäure, zu benutzen und mit NH<sub>3</sub> enthaltendem W. nachzuspülen. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 67).

Zu S. 38, Z. 9 v. o. — Verhältnismäßig ll. in Mineralsäuren; in abnehmendem Maße in HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; unl. in Überchlorsäure. WEISS u. LANDECKER. Die klare Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird beim Kochen gelb und scheidet schließ- lich einen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unl. Nd. ab. Lsgg. in ziemlich verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheiden ebenfalls Ndd. ab, Lsgg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von mittlerem Wassergehalt auch bei längerem Kochen nicht. BORNEMANN u. SCHIRRMEISTER. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66grädige, rauchende, 2 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 1 T. W.) löst glatt beim Erhitzen. Die Lsg. bleibt beim Eingießen in jede Menge W. klar und beginnt sich erst bei 1/4-stündigem Kochen zu trüben [Unterschied von Nb und Ta]. Sie bleibt bei stundenlangem Kochen mit 70<sup>o</sup>/ig. Essigsäure klar. L. WEISS u. M. LANDECKER (a. a. O., 86). L. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Unterschied von Nb), und zwar in 40 g W. und 70 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. 1.145, 0.33 g TiO<sub>2</sub> in 15 Minuten. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* 44, (1905) 193). Wird aus saurer Lsg. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nicht gefällt, wohl aber bei Ggw. von Nb oder Ta, namentlich durch größere Mengen SO<sub>2</sub> und beim Kochen. L. WEISS u. M. LANDECKER (a. a. O., 75). Die Löslichkeit in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird bedeutend größer, wenn man zugleich Perhydrol zusetzt. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bringt sehr schnell und vollständig in Lsg. bei Ggw. von NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, etwas schwerer als bei Niobsäure, leichter als bei Tantalsäure. Aus den Lsgg. ist die Verb. erst nach Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wieder fällbar. L. WEISS u. M. LANDECKER (a. a. O., 71, 72).

V, a) *Chemisches Verhalten des TiO<sub>2</sub> und der Hydrate*. — Zu S. 39, Z. 2 von Abschnitt V, a). — *Gegen H* ist zu ändern in:

1. *Verhalten gegen Reduktionsmittel.* — Zu S. 39, Ende von Abschnitt V, a, 1). — Läßt man Dämpfe primärer Alkohole bei 350° bis 400° über geglühtes  $TiO_2$  streichen, so bleibt unter 400° Reduktion und Zers. aus. SABATIER u. MAILHE (*Compt. rend.* **146**, (1908) 1376; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 759).

2. *Verhalten gegen Metalloide und deren Verbindungen.* — Zu S. 40, Z. 5 v. o. — Cl, das  $SCl_2$ -Dampf mit sich führt, verwandelt bei Rotglut in  $2TiCl_4, SCl_4$  [s. dieses]. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 563). Erhitzen mit Thionylchlorid liefert ein gelbes festes Prod., das  $2TiCl_4, SCl_4$  zu sein scheint. G. DARZENS u. F. BOURION (*Compt. rend.* **153**, 270; *C.-B.* **1911** II, 1201).

Zu S. 40, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Die Rk.-Temp. mit  $CCl_4$  beträgt 430°. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989).

3. *Verhalten gegen Metalle, deren Oxyde und Salze.* — Zu S. 40, Z. 10 v. u. im Abschnitt 3. —  $KHSO_4$ , KfI und Alkalikarbonate schließen stets auf. Die Karbonat- und Bisulfat-Schmelze löst man zweckmäßig nicht in W., sondern in  $H_2SO_4 + 2H_2O$ . BORNEMANN u. SCHIRRMESTER. Aus der Karbonatschmelze wird durch W. fast kein Ti gelöst. GEISOW. [Vgl. S. 1217.] Rutil wird leicht aufgeschlossen durch eine Schmelze aus 2 T.  $Na_2CO_3$  und 1 T. Borax; vielleicht zur quantitativen Trennung von Ti und Al brauchbar. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 82).

Zu S. 40, Ende von Abschnitt 3. — Schm. man Metallsulfide (Nickelstein und Ferrosulfid) im Lichtbogen mit überschüssigem Rutil und C, so entstehen in der heißesten Zone des Ofens unter großem Stromverbrauch schwefelfreie Doppelkarbide unter Verflüchtigung von  $Ti_2S_3$ . Beschickungen nach  $2TiO_2 + Ni_3S_2 + 4C = 2TiS + 3Ni + 4CO$  und  $TiO_2 + FeS + 2C = TiS + Fe + 2CO$  geben Schmelzen mit viel S und Sublimate mit wenig TiS und  $TiS_2$  und viel  $Ti_2S_3$ . Erst bei Anwendung der doppelten Menge Rutil und so großem Kohlenüberschuß, daß sich aus Fe oder Ni und einem Teil des Ti Carbide bilden können, entstehen schwefelfreie Legierungen. Wirtschaftlich durchführen läßt sich das Verf. nicht, weil  $Ti_2S_3$  nicht rein erhalten wird, und weil der Kraftverbrauch zu hoch ist. P. MÜLLER (*Metall.* **7**, 537; *C.-B.* **1910** II, 1195).

Auf S. 41 ist hinter Z. 3 v. o. einzufügen:

5. *Katalytische Reaktionen des  $TiO_2$ .* — Kontakt-Wrkg. beim  $SO_3$ -Kontakt-prozeß. L. WÖHLER, PLÜDEMANN u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, 641; *C.-B.* **1908** II, 645). — Katalytischer Einfluß bei Best. der Dampfdichte. KLING (*Compt. rend.* **152**, 702; *C.-B.* **1911** I, 1271). — Katalysator der Esterifizierung. SABATIER u. MAILHE (*Compt. rend.* **150**, 823; *C.-B.* **1910** I, 1921). Katalytische Spaltung von Estern. SABATIER u. MAILHE (*Compt. rend.* **152**, 669; *C.-B.* **1911** I, 1281). Ameisensäure wird oberhalb 170° durch  $TiO_2$  katalytisch in CO und  $H_2O$  gespalten; bei 320° entwickeln sich in 1 Minute 150 ccm CO. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16).

b) *Verbindungen mit Säuren.* α) *Mit a-Titansäure.* — Auf S. 41, 2. Absatz v. u. lies statt der dort stehenden Vorzeichnung:

*Verhalten saurer Lösungen und der Lösungen des  $Ti^{IV}$  im allgemeinen. In der Kälte und beim Erhitzen.* — Zu S. 41, Z. 1 des zweiten Absatzes v. u. — [Vgl. a. S. 22, 38, 1213, 1217.]

*Verhalten gegen Säuren.* — Zu S. 40, Z. 1 des letzten Absatzes. — [Vgl. a. S. 22, 38, 1213 u. 1217.]

Zu S. 41, Z. 2 des letzten Absatzes. —  $H_3PO_2$  fällt  $K_2TiF_6$ -Lsg. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 52).

Zu S. 41, Z. 3 v. u. — Weinsäure fällt  $K_2TiF_6$  (5 g in 400 ccm W.) nicht; verhindert die Fällung durch Ammoniak. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1250).

Zu S. 42, Z. 5 v. o. — Ameisen-, Essig-, Oxal-, Fumar-, Malein-, Bernstein-, Benzoe- und Salicylsäure fällen  $K_2TiF_6$  nicht. Äpfelsäure fällt nur bei Ggw. von  $NH_3$  in starkem Überschuß. HALL (a. a. O., 1246).

Zu S. 42, Z. 8 v. o. — Galläpfelgerbsäure [in alkoh. Lsg.] gibt mit  $K_2TiF_6$  [die Lsg. mit einem Tropfen HCl angesäuert?] strohgelbe Färbung, die sich nicht wesentlich ändert, wenn sich nach einiger Zeit ein flockiger Nd. abscheidet. PENNINGTON (a. a. O., 51). Neutraler Galläpfelextrakt färbt rot ohne Nd., gelb in Ggw. von etwas HCl. HALL (a. a. O., 1250).

Auf S. 42 ist Z. 9 v. o. folgendermaßen zu lesen:

*Verhalten gegen anorganische und organische Basen, Alkalikarbonate und Ammoniumsulfid.* — Die folgenden Angaben sind an den entsprechenden Stellen des dritten Absatzes auf S. 42 einzufügen. — KOH fällt (die Lsg. von  $K_2TiF_6$ ) nicht ganz vollständig, NaOH vollständig; der Nd. ist unl. in Wasser. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 191). NaOH fällt vollständig. HALL (a. a. O., 1247). — Die meisten Alkylamine, Alkyldiamine, Hexylamin, Benzylmethylamin, Piperidin, Camphylamin, Dibenzylamin, Pyridin fallen vollständig (Unterschied von Nb), andere organische wenig starke Basen (wie Pikolin, die Aniline, Chinolin) unvollständig oder langsam (Unterschied von Nb), eine größere Zahl nicht. HALL u. SMITH (a. a. O., 193).  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol (in 50%ig. Essigsäure) wirkt nicht. HALL. —  $Na_2CO_3$  fällt vollständig,  $(NH_4)_2CO_3$  gibt in der Kälte erst nach 24 Stunden einen schwachen Nd.,  $KHCO_3$  in der Kälte keinen, einen unvollständigen beim Kochen. HALL (a. a. O., 1247).

*Verhalten gegen Salze.* — Dieser Abschnitt auf S. 42 ist durch Folgendes zu vervollständigen. —  $Na_2S_2O_3$  gibt (in  $K_2TiF_6$ -Lsg.) langsam einen schwachen Nd.;  $Na_2SO_3$  einen, der beim Kochen unvollständig ist und in saurer Lsg. nicht erscheint, HALL;  $NaHSO_3$  einen weißen. PENNINGTON.  $(NH_4)_2SO_4$  und  $K_2SO_4$  verändern nicht. HALL. KJ fällt nicht (es wird J frei), PENNINGTON;  $KJO_3$  im Überschuß bei heftigem Kochen vollständig,  $KClO_3$ ,  $KBrO_3$  und  $KClO_4$  nicht. HALL.  $Na_2HPO_4$  gibt, quantitativ, HALL, einen weißen Nd. [Unterschied von Nb];  $Na_4P_2O_7$  fällt, PENNINGTON, wie  $NaPO_3$  nicht, HALL.  $BaCO_3$ -Emulsion fällt vollständig in der Kälte. HALL. KCN fällt, PENNINGTON, vollständig; KSCN in konz. Lsg. kristallinisch, HALL; überschüssiges KSCN nach Zugabe von Zn und starker HCl nicht. [Unterschied von Nb.] PENNINGTON. Das Ammoniumsalz der Ameisensäure gibt langsam einen Nd., der beim Kochen fast vollständig wird, das der Fumar-, Malein- und Benzoesäure beim Kochen, in letzterem Fall unvollständig, das der Oxalsäure und Citronensäure nicht, in letzterem Fall auch bei Zusatz von überschüssigem  $NH_3$  nicht.  $BaCl_2$  erzeugt einen schwachen Nd., der beim Kochen schwer und flockig wird und l. in Säuren ist. HALL.  $K_2CrO_4$  fällt einen Nd., der l. in W., PENNINGTON, fast vollständig und unl. in W. ist.  $K_2Cr_2O_7$ , Natriumwolframat und Natriummolybdat wirken nicht. HALL. Der durch  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  entstehende weiße, PENNINGTON, Nd. ist l. in  $HNO_3$ . HALL.  $K_3Fe(CN)_6$  fällt kristallinisch. HALL.  $HgNO_3$  liefert gelblichgrüne Fällung. PENNINGTON.  $HgCl_2$  und  $AgNO_3$  wirken nicht. HALL.

*Verhalten gegen Reduktionsmittel.* — Zu Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt auf S. 42. — Die Reduktion, die nur bis zu  $Ti^{III}$  geht, erfolgt für a- und b-Titansäure am besten in schwefelsaurer Lsg. Sie wird durch zunehmende Konz. der  $H_2SO_4$  beschleunigt; aber in schwach saurer Lsg. (auf 100 ccm Lsg. 10 ccm  $H_2SO_4$ , D. 1.3) entsteht ein stabileres Salz. G. GALLO (*Atti dei Linc.* [5] **16** I,

325; *C.-B.* 1907 I, 1600). Hält man die Titansäure durch viel überschüssige Oxalsäure in Lsg., so werden die Lsgg. durch Zinkstaub oder Zinkschwamm je nach der Verd. schwarz, braun oder gelb (wie bei Nb), in phosphorsaurer Lsg. bei Ggw. von genug freier Säure stets violett oder lila. W. B. GILES (*Chem. N.* 96, 37; *C.-B.* 1907 II, 1056). — 50%ig. Magnesiumzink reduziert in stark HCl-saurer Lsg. beim Erwärmen schnell. F. W. HINRICHSSEN (*Chem. Ztg.* 31, 738; *C.-B.* 1907 II, 1358). — Phosphorige und unterphosphorige Säure geben [wohl mit der Lsg. von 2 ccm  $\text{TiCl}_4$  in 10 ccm 5%ig. HCl] in der Wärme ein tief blaues Prod., das sich wohl auf  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  zurückführen läßt; eine Lsg. von Schwefelblumen in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert bei 210° ein nach Vertreibung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  graublaues Endprod., vielleicht ein Derivat des  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  oder  $\text{Ti}_7\text{O}_{12}$ . —  $\text{As}_2\text{O}_3$  reduziert nicht. —  $\text{TiO}_2$  gibt beim Schmelzen mit  $\text{NaPO}_3$  in H nach Zusatz von  $\text{FeSO}_4$  ein violettrottes Prod. H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München 1902*, 25). — Zn reduziert Titansäure unvollkommen. Beim Erhitzen von Gemengen verschiedener Zus. in H zur Rotglut entsteht ein schmutzig blaugraues Pulver, das im wesentlichen aus  $\text{TiO}_2$  (mit ganz wenig Gehalt an TiO) besteht. CL. WINKLER (*Ber.* 23, (1890) 2660). [Vgl. a. C.] auf S. 27.]

Zum Schluß dieses Abschnittes auf S. 42. — [Vgl. a. S. 23 u. 1213.]

Vor den Abschnitt b,  $\beta$ ) auf S. 42 ist einzufügen:

*Verschiedenes.* — Bei der Elektrolyse von  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ -Lsg. (Platinschale, 2 Amp., 6 Stunden) bildet sich eine geringe Menge Hydroxyd. PENNINGTON (a. a. O., 55). — Formoxim in alkal. Lsg. fällt nicht, auch nicht nach Zusatz von  $\text{NH}_3$ . GEISOW (*Dissert.*, 35); HALL u. SMITH (a. a. O., 212).

K. *Titanperoxyde.* a)  $\text{TiO}_3$ .  $\beta$ ) *Eigenschaften.* — Zu S. 44, 3. Absatz v. u. — Die elektromotorische Wrkg. ist die reduzierender Agentien. Die mit der Elektrode  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$  (n.) gemessene EMK. (gegen H; Schwankungen bis 0.03 Volt) einer Lsg. von 1 g.-Mol.  $\text{TiO}_2$  in 10 l n. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt wird, beträgt, unter der Voraussetzung, daß  $\text{TiO}_2$  quantitativ in  $\text{TiO}_3$  übergeht,

bei $\text{TiO}_3$	9.5	12.7	17.1	44.0	48.3	98.0
an blankem Pt	90.5	87.3	82.9	56.0	51.7	2.0
an platinierem Pt	-0.839	-0.830	-0.849	-0.835	-0.831	-0.855
	-0.812	-0.825	-0.831	-0.828	-0.813	-0.837

A. MAZZUCHELLI u. C. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] 15 II, 35, 109; *C.-B.* 1906 II, 745, 1101). — Hydroxylamin reduziert ohne zu fallen (Unterschied von Nb).  $\text{SO}_2$  im Überschuß (über die zur Entfärbung nötige Menge) fällt, auch bei langem Kochen, keine Titansäure (Unterschied von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ); aber bei Ggw. von Nb und Ta reißen die Ndd. von  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  und  $\text{Ta}(\text{OH})_5$  sehr viel Ti mit. [Näheres ds. Handb. VI.] L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 88).

Zu S. 44, Schluß. — Die Empfindlichkeit der photographischen Platte gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  [vgl. ds. Handb. I, 1, 134 und 819] erlaubt es, das Wesen der Verb. von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu erkennen.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist mit  $\text{TiO}_2$  eng verbunden, falls die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge gering ist, da eine solche Lsg. auf die Platte nicht wirkt. Sobald die Lsg. aber 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Mol.  $\text{TiO}_2$  enthält, tritt Einw. ein.  $\text{TiO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$  dissoziiert also schwach. Vielleicht existiert daneben noch eine zweite stark dissoziierte Verb.,  $\text{TiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Die spektrophotometrische Analyse, die nur den Gehalt an der gefärbten Verb. mißt, gibt also etwas zu niedrige Werte. O. u. A. DONY (*Bull. soc. chim. Belg.* 22, 224; *C.-B.* 1908 II, 569).

## Titan und Stickstoff.

**I. Stickstofftitan, Titanitride.** — Auf S. 45 ist auf der ersten Zeile dieses Kapitels vor — einzufügen:

A. *Allgemeines und Produkte von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt auf S. 45. — Hierher gehört der Abschnitt e) von S. 47. — Beim Erhitzen von Ti im  $\text{NH}_3$ -Strom bildet sich ein bronzefarbenes

Nitrid mit 5% bis 6.8% N. Gegen H sehr beständig. Wird nur durch h. konz.  $H_2SO_4$  oder beim Erhitzen an der Luft zersetzt. HENDERSON u. GALLETLY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 16). — Technisch mit Hilfe des N der Luft dargestellte Titanitride enthalten Verunreinigungen (unschädliche: Fe, C, Silikate, und schädliche: Metallkarbide, Silicide, Phosphide und ähnliche). Von diesen lassen sie sich durch Behandlung mit Säuren oder Oxydationsmitteln reinigen, die bei richtiger Bemessung oder bei Anwendung unter milden Bedingungen nur die Verunreinigungen zerstören oder in unschädliche Stoffe verwandeln und das Nitrid völlig oder doch der Hauptsache nach unverändert lassen. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 237 436 (1909); *C.-B.* **1911** II, 650). — Die durch  $TiO_2$  bewirkte Amethystviolett-Färbung der Phosphorsalzsäure wird möglicherweise durch Titanitrid hervorgerufen. Vielleicht liegt diese Verb. auch im Amethyst vor. [Vgl. a. S. 1208.] HERMANN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 369; *C.-B.* **1909** I, 331). — Der spez. elektrische Widerstand ist von der Größenordnung des reinen Metalls. Diese Tatsache bestätigt die frühere Annahme, daß N mit Ti nur feste Lsgg., aber keine chemischen Verb. eingeht. SHUKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 40; *C.-B.* **1910** I, 1221).

Zu S. 45, Schluß des ersten Absatzes von Kapitel I. — Ein aus  $TiCl_4$  durch Behandlung mit  $NH_3$  hergestelltes Nitrid [also wesentlich c)] liefert in glatter Rk. Cyanide oder Cyanamide, wenn es (mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln) mit Oxyden, Karbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Alkali- oder Erdalkalimetalle in Ggw. von C erhitzt oder geschmolzen wird. Der C wird in Form von Ruß, Kohle oder kohlenstoffhaltigen Prodd. (Pech oder dergl.) zugesetzt oder während der Rk., z. B. durch Einleiten von C abscheidenden Gasen, zugeführt. Dabei entstehen aus Alkalien nur Cyanide, aus BaO ein Gemenge von  $Ba(CN)_2$  und Baryumcyanamid, aus CaO fast ausschließlich Calciumcyanamid. Die entstehende Titansäure läßt sich leicht wieder in Nitrid überführen, sodaß eine ständige Wiederbenutzung erfolgen kann (Vorteil gegen die Benutzung von Bornitrid oder der Erdalkalinitride). BAD. ANILIN- & SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 200 986 (1907); *C.-B.* **1908** II, 838). [Vgl. a. unter Verwendung des Ti und seiner Verb., S. 1215].

Auf S. 45 ist vor a)  $Ti_2N_2$  einzufügen:

B. Bestimmte Verbindungen. a)  $Ti_2N_2$ . — Zu S. 45, Z. 1 dieses Abschnittes. — Aus dieser Verb. besteht der größte Teil der von SCHNEIDER und seinen Vorgängern als  $Ti_3N_4$  betrachteten Produkte. O. RUFF u. F. EISNER (*Ber.* **41**, 2251; *C.-B.* **1908** II, 490).

Zu S. 45, Z. 10 dieses Abschnittes. — 4. Durch Erhitzen von Ti (Material C und D [S. 1208, 1210]) im N-Strom in einem Porzellanrohr im Platinfolienofen von Heraeus bis  $1400^{\circ}$  [Apparat im Original]. WEISS u. KAISER (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 345). — 5. Aus  $Ti_3N_4$  durch sechsständiges Erhitzen im Porzellanrohr im  $NH_3$ -Strom auf  $1500^{\circ}$ . RUFF u. EISNER (*Ber.* **41**, 2150; *C.-B.* **1908** II, 490). [Vgl. a. bei  $Ti_2N_3H$  (S. 1223) und  $TiNCl$  (S. 1228).]

Zu S. 45, Z. 6 v. u. in diesem Abschnitt. — Schön bronzefarben. RUFF u. EISNER.

Zu S. 45, Z. 4 v. u. in diesem Abschnitt. — D.<sup>18</sup> (Mittel aus mehreren Best.) 5.10. RUFF u. EISNER.

Zu S. 45, Z. 2 v. u. in diesem Abschnitt. — Kann durch Überleiten von Cl (bis  $270^{\circ}$ ) oder Behandeln mit fl. Cl nicht in Titanitridchlorid übergeführt werden. RUFF u. EISSNER.

Zu S. 45, Schluß von Abschnitt I, a).

RUFF u. EISNER

WEISS u. KAISER

	RUFF u. EISNER		( $\alpha$ )	WEISS u. KAISER		( $\beta$ )
Ti	77.42	77.11				
N	22.58	22.63	19.12	21.44	23.31	21.95
$Ti_2N_2$	100.00	99.74				
TiIII	77.4	76.9				

( $\alpha$ ) aus Material C, ( $\beta$ ) aus Material D. WEISS u. KAISER.

c)  $Ti_3N_4$ . — Zu S. 45, Z. 2 v. u. — [S. a. oben unter A.) und B,a.)]

Zu S. 46, Z. 11 v. o. — Man leitet einen trockenen  $NH_3$ -Strom über  $TiCl_4$ ,  $6NH_3$  und erhitzt allmählich stark. RUFF u. EISNER. Man erhitzt  $TiCl_4 \cdot 4NH_3$  im  $NH_3$ -Strom. N. WHITEHOUSE (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1560). — Man erhitzt im Schiffchen  $TiCl_4$  auf  $150^0$  in einer  $NH_3$ -Atmosphäre und läßt darin erkalten. So entsteht ein gelbes, teilweise mit dunklerem Pulver gemischtes Prod. (jedenfalls  $Ti_3N_4$  im Gemenge mit  $NH_4Cl$ ), das auch nach zehntägigem Liegen in abs. Methylalkohol (wobei es dunkler wird), obwohl frei von Cl, nach Konstantwerden in der Leere keine befriedigenden Analysenzahlen gibt. Gef. 72.04% Ti, 28.63 N, Summe 100.67, Ti : N = 1.5 : 2. Durch Überleiten von trockenem  $NH_3$  über fein verteiltes  $TiO_2$  nicht darstellbar. H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München 1902*, 17).

Zu S. 46, Z. 14 v. o. — Nicht flüchtiges blauschwarzes Pulver oder bronze-farbener fest haftender Überzug. RUFF u. EISNER. Bronzebraun. WHITEHOUSE.

Zu S. 46, Z. 22 v. o. — Unl. in verd. Säuren. Wird zers. von h. konz.  $H_2SO_4$  und konz.  $HNO_3$ , besonders bei gleichzeitigem Zusatz von  $HFl$ , und von sd.  $KOH$ . Verhält sich in dieser Beziehung wie  $TiN$ . RUFF u. EISNER.

Zu S. 46, Ende von Abschnitt c). — Ist kein reines  $Ti_3N_4$ , sondern nur ein Zwischenprod. auf dem Wege zu  $TiN$ . Enthält im Mittel 72.1% Ti, 20.77 N, 4.36 O, 2.64 Cl (ber. für  $Ti_3N_4$ : 72.00 Ti, 28.00 N). Der Gehalt an O und Cl war den früheren Forschern offenbar entgangen. 72.5% des obigen Gehalts an Ti sind nicht als  $Ti^{IV}$ , sondern als  $Ti^{III}$  zugegen. Die wahrscheinliche Zus. des WÖHLER-SCHNEIDER'schen Nitrids ist: 1.097 Mol. = 68%  $TiN$ , 0.069 Mol. = 13.8%  $Ti_3N_4$ (?), 0.136 Mol. = 10.9%  $TiO_2$ (?), 0.074 Mol. = 7.2%  $TiNCl$ . Hierbei erscheinen 13.8%  $Ti_3N_4$  neben 10.9  $TiO_2$ . Es ist das nicht wahrscheinlich; eher dürfte  $Ti_3N_4$  mit einem Teil des  $TiO_2$  zusammen als Oxynitrid  $(TiN)_2O$  vorliegen. RUFF u. EISNER.

d)  $TiN_2$ . — Zu S. 46, Z. 2 von Abschnitt d). — Die Darst. nach WÖHLER aus  $TiO_2$  und  $NH_3$  muß im Porzellanrohr bei mindestens  $1000^0$  bis  $1100^0$  erfolgen. Selbst bei  $1400^0$  bis  $1500^0$  wird die B. erst nach 4 bis 6 Stdn. vollständig. RUFF (*Ber.* **42**, 900; *C.-B.* **1909** I, 1537). Durch Überleiten von  $NH_3$  über fl.  $TiCl_4$  nicht zu erhalten. GEISOW.

Abschnitt e) auf S. 47 kommt zu A.) auf S. 45. [S. vorher.]

II. — Hierfür lies auf S. 47 zunächst [die Verb.  $Ti(NH_2)_4$  wird B.]:

II. Titan, Stickstoff und Wasserstoff. A.  $Ti_2N_3H$ . — Konstitution wahrscheinlich N :  $Ti.NH.Ti$  : N. — Man erhitzt  $TiCl_4$  im Schiffchen auf dunkle Rotglut in einer  $NH_3$ -Atmosphäre und läßt darin erkalten. Es bildet sich zunächst  $TiCl_4 \cdot 4NH_3$ , dann wohl  $Ti_3N_4$  [s. dieses], das nach  $2Ti_3N_4 + NH_3 = 3Ti_2N_3H$  die Verb. gibt. Auch aus  $Ti_3N_4$  durch  $NH_3$  bei höherer Temp. — Stahlblaues einheitliches Pulver. Geht beim Glühen glatt in  $TiO_2$  über. — Gef. 70.60 u. 70.23% Ti, 30.01 u. 29.98 N, Summe 100.61 u. 100.21, Ti : N = 1.47 : 2.10. Gef. 0.81% H (ber. 0.72). GEISOW.

B.  $Ti(NH_2)_4$ . Titanamid. — Zu S. 47, Schluß dieses Abschnitts. — Nach der Vorschrift von STÄHLER entsteht ein Prod. von etwa der Zus.  $0.02 TiO_2$ ,  $Ti_{1.0}N_{0.86}Cl_{1.43}$ , 3.5 bis 5  $NH_3$ . Bei Ggw. von mehr Feuchtigkeit tritt an die Stelle von Cl teilweise O. Bei vorsichtigem Erhitzen in der Leere gibt die Verb.  $NH_3$  und einen Teil des Cl als  $HCl$  oder  $NH_4Cl$  ab unter Hinterlassung von  $TiNCl$  [vgl. dieses]. RUFF u. EISNER.

III. Titan, Stickstoff und Sauerstoff. — Auf S. 47 ist vor III,a) einzufügen :

a<sup>0</sup>) Titanoxynitrid.  $Ti_2N_2O$ (?). — S. oben unter I,B,c).

## Titan und Schwefel.

**I. Titansulfide.** A. TiS. — Zu S. 48, Z. 6 im Abschnitt A. — [Über die B. vgl. a. bei TiO<sub>2</sub> (S. 1218).]

B. Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. — Zu S. 48, Z. 8 von Abschnitt B. — Auch N. WHITEHOUSE (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1560) erhält die Verb. durch Erhitzen von TiS<sub>2</sub> in H und N. Zu S. 48, Schluß von Abschnitt B. — [Über die B. vgl. a. bei TiO<sub>2</sub> (S. 1218).]

C. TiS<sub>2</sub>. — Zu Darst. (1) in diesem Abschnitt auf S. 48. — Auch N. WHITEHOUSE erhält die Verb. aus TiO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> bei Rotglut.

Zu S. 49, Schluß der ersten Absatzes. — [Über die B. von TiS<sub>2</sub> vgl. a. bei TiO<sub>2</sub> (S. 1218).]

**II. Titan, Schwefel und Sauerstoff.** A. *Verbindungen des Ti<sup>III</sup> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*  
a). — Hier hinter lies auf S. 49, Z. 7 v. u. — *Titanesquisulfate bzw. Titanosulfate* statt Titanisulfat und erweitere folgendermaßen:

a) *Titanesquisulfate von unbekannter Zusammensetzung und in Lösung.*

Zu S. 49, Z. 2 v. u. — Man elektrolysiert Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. [vgl. bei TiCl<sub>3</sub> (S. 1226)]. P. SPENCE & SONS und H. SPENCE (*Engl. P.* 18108 (1902); *Abdridge-ments of Specific., Class 1, Period* 1901/4, 85). Die Ausbeute an Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> steigt bei Bleielektroden mit abnehmender Stromdichte und zunehmender Temp. und Konz. der Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. Mit 400 ccm einer Lsg. von 40.8 g Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 1 l erhält man bei 14 Amp./qcm bzw. 6.8 Amp. nach 20 Minuten 31 bzw. 62%, nach 33 Minuten 22 bzw. 50% Ausbeute. Durch Temp.-Steigerung kann die Ausbeute beträchtlich erhöht werden [Zahlen im Original]. Der Einfluß der Konz. zeigt sich bei der Elektrolyse mit etwa 7 Amp./qcm bei 15° bis 17° in den folgenden Zahlen für die Ausbeuten: bei 85 g Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 1 l 75%, bei 42.5 g 33%, bei 17 g 2.2%. Doch konnten bei Anwendung von Platinelektroden im Gegensatz zu diesem Ergebnis bei Pb-Elektroden keine sehr großen Verschiedenheiten beobachtet werden. W. H. EVANS (*Mem. Proc. Manch. Liter. Phil. Soc.* **49**, 1; *Chem. N.* **90**, (1904) 314).

Zu S. 50, Z. 2 v. o. — Die Lsg. ist bei Abwesenheit eines Katalysators beständig und hat von allen beständigen Metallsalz-Lsgg. die stärkste reduzierende Kraft. B. DIETHHELM u. F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **62**, 129; *C.-B.* **1908** I, 2138).

B. *Verbindungen des Ti<sup>IV</sup> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.* — Hier hinter lies auf S. 50 statt *Titanosulfate: Titanisulfate* und weiter statt der Vorzeichnungen der Abschnitte a), b), c), d) „b), c), d), f“.

Vor Z. 5 v. u. auf S. 50 lies:

a) 7TiO<sub>2</sub>,3SO<sub>3</sub>. — Ein Zers.-Prod. von TiO<sub>2</sub>,SO<sub>3</sub> mit den Tensionen:

t <sup>0</sup>	545	560	592	595
Druck in mm	24	38	92	300

L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (*Ber.* **41**, 712; *C.-B.* **1908** I, 1363).

d) 2TiO<sub>2</sub>,3SO<sub>3</sub>. — Zu S. 51, Z. 1 v. o. — Man erhitzt 4TiO<sub>2</sub>,3SO<sub>3</sub> auf 420° bis 430°. H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntnis der seltenen anorganischen Säuren, Dissert., München* **1902**, 12). — Die durch Zers. von TiO<sub>2</sub>,SO<sub>3</sub> bis zu diesem Gehalt dargestellte Verb. zeigt folgende Tensionen [beim Erhitzen in der Leere]:

t <sup>0</sup>	524	574	580	590	600	610
Druck in mm	15	60	86	214	394	592

L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER. — Gef. 34.63% SO<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>:SO<sub>3</sub> = 0.87:0.43. GEISOW.

Auf S. 51 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

e) 4TiO<sub>2</sub>,3SO<sub>3</sub>. — Man löst reinstes TiO<sub>2</sub> [S. 1216] in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und erhitzt im Luftbad allmählich auf 340° bis zur Gewichtskonstanz (18 Stunden).

— [Konstitution im Original]. — Gef. 57.76%  $\text{TiO}_2$ , 42.24  $\text{SO}_3$ ,  $\text{TiO}_2:\text{SO}_3 = 0.72:0.54$ .  
GEISOW.

f)  $\text{TiO}_2, \text{SO}_3$ . *Bzw.*  $\text{TiO}, \text{SO}_4$ . — Hier hinter lies unter d) auf S. 51:

$\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Zu S. 51, Ende des zweiten Absatzes. — Die aus der Sulfat-Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Abrauchen der Säure dargestellte Verb. zeigt nach L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER folgende Tensionen:

$t^\circ$	468	490	530	550	560	570	580
Druck in mm	13	14	28	85	238	448	über 1 Atm.

*Statt der Vorzeichnungen e), f), g) auf S. 51 lies:*

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .*

$\gamma$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .*

$\delta$ ) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .*

*Auf S. 51 füge vor Z. 5 v. u. ein:*

g)  $\text{TiO}_2$  mit mehr als 1 Mol.  $\text{SO}_3$ .  $\alpha$ ) *Allgemeines*. — Verbh. mit mehr als 1 Mol.  $\text{SO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{TiO}_2$ , konnten im Gegensatz zu FABER (*Chem. Ztg.* **31**, 263; *C.-B.* **1907** I, 1153) [und h) und i) auf S. 51] durch vorsichtiges Abrauchen von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht erhalten werden. L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER.

*Statt h) und i) auf S. 51 lies:  $\beta$ ) und  $\gamma$ ).*

**III. Titan, Schwefel und Stickstoff.** — Auf S. 52 ist am Ende dieses Abschnitts einzufügen:

d)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{TiO}_2(\text{SO}_4), x\text{H}_2\text{O}$ . — Konstitution  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2:\text{Ti}:\text{O}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie die des K-Salzes. — Erstarrt unter A.-Ae. Wird leicht zers. — Gef.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}:\text{O}$  (aktiv): $\text{TiO}_2:\text{SO}_3 = 0.97:1.1:1:2.02$ . MAZZUCHELLI u. PANTANELLI (*Atti dei Linc.* [5] **18** I, 518, 608; *C.-B.* **1909** II, 420, 505).

## Titan und Fluor.

**I. Titanfluoride und Titanfluorwasserstoff.** — So hinter I. auf S. 53, Z. 1 v. o. zu ergänzen.

B.  $\text{TiFl}_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*.  $\beta$ ) *Darstellung*. — Zu S. 53, Z. 2 v. u. — Man erwärmt die in einem Kupferballon befindliche wasserfreie  $\text{HFl}$  in einem Wasserbade von  $25^\circ$  und kondensiert die nötige Menge in einer in Kältemischung stehenden Platinretorte, durch deren Bleistopfen zwei kupferne Rohre gehen, von denen eins in ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr ausläuft, gießt in die  $\text{HFl}$  die halbe ber. Menge  $\text{TiCl}_4$  aus einem Reagenrohr nach Kühlung in der Kältemischung tropfenweise ein (wobei jeder Tropfen unter heftiger Rk. Ströme von  $\text{HCl}$  entwickelt), läßt die Retorte nach Aufschleifen eines rechtwinklig gebogenen beiderseits offenen, mit  $\text{CaCl}_2$  gefüllten Kupferrohres einige Stunden stehen, bis das Eis geschm. ist, dest. bis etwa  $200^\circ$  aus dem Ölbad, wobei  $\text{HFl}$  im Platin Kühler verflüssigt wird, und treibt schließlich  $\text{TiFl}_4$  mit freier Flamme über in ein Kupfergefäßchen, das direkt über den Retortenhals geschoben und durch Umwicklung mit einer Bleichlange gekühlt wird, während der Helm so heiß bleiben muß, daß er sich nicht verstopft. Ausbeute etwa 90% der ber. O. RUFF u. W. PLATO (*Ber.* **37**, (1904) 676).

$\gamma$ ) *Eigenschaften*. — Zu S. 54, Z. 2 v. o. — Weißes lockeres Sublimat. RUFF u. PLATO.

C.  $\text{H}_2\text{TiFl}_6$ . *Titanfluorwasserstoffsäure*. — Zu S. 54, hinter Z. 5 von Abschnitt C. — Die wss. Lsg. greift Glas nur wenig an und gibt mit neutralem  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{AgNO}_3$  keine Rk. Kaliumsalze geben sofort einen weißen irisierenden Nd. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. unter Entw. von  $\text{H}$ . [Vgl. a. das Bleisalz, ds. Handb. IV, 2.] F. FISCHER u. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, 302; *C.-B.* **1910** II, 943). — Entsteht rein, wenn man auf  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiFl}_6$  [s. weiter unten]

Cl unter völligem Ausschluß von W. bei verhältnismäßig niedriger Temp. wirken läßt. E. EBLER u. E. SCHOTT (*J. prakt. Chem.* [2] **81**, (1910) 556).

Zu S. 54, Schluß von Abschnitt C. — Die Titanfluoride  $M_2TiF_6$  haben komplexe Natur [Gründe dafür im Original]. A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) II, 349).

**III. Titan, Fluor und Stickstoff.** B. *Ammoniumtitanfluoride.* b) *Vom vierwertigen Titan.*  $\beta$ )  $3NH_4Fl, TiF_4$ . — Zu S. 56, Ende von Abschnitt B, b,  $\beta$ ). — Gef. 21.71% Ti (ber. 21.12). BAKER (*Ann.* **202**, (1880) 234).

Auf S. 56 ist vor dem jetzigen C., das D. wird, einzufügen:

C. *Hydrazintitanfluorid.*  $(N_2H_5)_2TiF_6, 2H_2O$ . — Man löst 1 Mol.  $TiO_2$  in 6 Mol. rauchender  $HFl$  unter Kühlung, filtriert nach Verd. mit dem gleichen Vol. W., setzt zum Filtrat unter Kühlung eine etwa 50%ig. wss. Lsg. von Hydrazinhydrat bis zur alkal. Rk. gegen Lackmus, nimmt durch einen Tropfen wss.  $H_2TiF_6$  die alkal. Rk. wieder fort, läßt die klare Fl. in eine Platinschale in der Leere über  $H_2SO_4$  einige Tage freiwillig verdunsten, wäscht mit W. und trocknet über  $H_2SO_4$  in der Leere. — Wasserhelle Kristalle. — Ist im Gegensatz zu  $(N_2H_5)HSiF_6$  ein Analogon von  $(N_2H_5)_2SO_4$  [ds. Handb. I, **1**, 645]. — Gef. 25.1 u. 24.9%  $N_2H_4$ , 61.2 u. 61.6  $H_2TiF_6$  (ber. 24.25, 62.15). EBLER u. SCHOTT.

D. *Titanoxyfluoride mit  $NH_4Fl$ .* b) *Vom sechswertigen Titan.* — Hier hinter füge auf S. 56 ein: *Ammoniumpertitanoxyfluoride.* Bzw. *Ammoniumfluoroxypertitanate.* — Über die Gründe für ihre Komplexität vgl. A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) II, 349) und weiter unten.

$\beta$ )  $2NH_4Fl, TiO_2F_2$ . — Auf S. 56, Z. 6. v. u. ist *Ammoniumfluoroxypertitanat* zu streichen.

$\gamma$ )  $3NH_4Fl, TiO_2F_2$ . — Zu S. 57, Z. 12 v. u. — Die elektromotorische Wrkg. ist die reduzierender Agentien: Der aktive O hat ein außerordentlich niedriges Potential. Fügt man [nach (4) auf S. 57] zu der Lsg. von 1 g-Mol.  $(NH_4)_2TiF_6$  in 20 l allmählich  $H_2O_2$ , so beträgt das Potential (gegen H<sup>+</sup>; Schwankungen von 0.01 bis 0.02 Volt; gemessen mit der Normalelektrode in  $n/10$ . KCl):

	bei $\frac{TiO_2F_2}{TiF_4}$	18 32	50 50	SS 12
an einer großen Elektrode aus Pt	—0.585	—0.562	—0.570	
an einer kleinen Elektrode aus Pt	—0.582	—0.560	—0.572	
an einer Elektrode aus Au	—0.517	—0.544	—0.591	

In Abhängigkeit von der Gleichgewichtsdauer:

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au Elektrode
nach 1 Stdn.	—0.645	—0.635	—0.641
nach 2 Stdn.	—0.641	—0.619	—0.669
nach 4 Stdn.	—0.617	—0.614	—0.657

A. MAZZUCHELLI u. C. BARBERO. [Vgl. a.  $TiO_3$  (S. 1220).]

## Titan und Chlor.

**I. Titanchloride.** — So lies im letzten Absatz auf S. 57, und statt „A.  $TiCl_2$ , Titanchlorür“:

A.  $TiCl_2$ . *Titandichlorid.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 57, Z. 3 v. o. im letzten Absatz. — Die Angabe WÖHLERS konnte (im Gegensatz zu GLATZEL [vgl. unter  $TiCl_3$  in Lsg., S. 59, Z. 10 v. u.]) bestätigt werden. STÄHLER u. WIRTHWEIN (*Ber.* **38**, (1905) 2619).

Zu S. 58, Z. 10 v. o. — Nach dem Verf. von FRIEDEL u. GUÉRIN schwarz. An der Luft nicht entzündlich. L. in rauchender HCl. Die grünliche Lsg. wird (durch B. von  $TiCl_4$ ) sofort violett. Die Eigenschaften scheinen von der Temp. bei der B. abzuhängen. STÄHLER u. GOERGES (*Ber.* 42, 3200; *C.-B.* 1909 II, 1534).

Zu S. 58, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — Rkk. der Lsg. siehe S. 20 u. 1211 unter IX., sowie Nachträge zu S. 23.

*Auf S. 58 ist hinter den zweiten Absatz einzufügen:*

b) *Wasserhaltig*(?). — Durch Eindampfen der Lsg. von Ti in HCl in der Leere erhält man Kristalle, wahrscheinlich  $TiCl_2 \cdot xH_2O$ . [Vgl. a. bei  $TiCl_3$  in Lösung, unten.] STÄHLER u. GÖRGES.

B.  $TiCl_3$ . — Hier hinter ist auf S. 58 einzufügen: *Titanochlorid*.

a) *Wasserfrei*. — Zu S. 58, Darst. (1) in diesem Abschnitt. — Das Verf. von EBELMEN und die Vorschrift von H. u. W. BILTZ (*Übungsbeispiele*) geben bei langer Zeitdauer nur schlechte Ausbeute. — Wahrscheinlich kann die Reduktion des  $TiCl_4$  im H-Strom bei genügend hohen Temp. bis zu metallischem Ti gehen, da beim Behandeln eines bei heller Rotglut dargestellten schwarzen Pulvers ein Anteil ohne Nebenrkk. in Lsg. ging, ein anderer beträchtlicher unter Gasentv. (offenbar H) gelöst wurde. — Auf Grund von Beobachtungen über den Verlauf der Reduktion von  $TiCl_4$  durch H [vgl. Abbildungen und Tabellen im Original] wurde ein Apparat zur Darst. größerer Mengen von reinem  $TiCl_3$  konstruiert. Das Gleichgewicht wird in einem von ausgedehnten kalten Flächen umgebenen Raum erzeugt (außen gekühltes Quarzrohr mit innerer Pt-Heizspirale). STÄHLER u. GOERGES.

Zu S. 58, Darst. (2) in Abschnitt B, a). — Neben niederen Titanoxyden beim Überleiten von  $TiCl_4$ -Dampf über Mg unter Rotglut. [Näheres bei  $TiCl_4$  (S. 1227).] K. SEUBERT u. A. SCHMIDT (*Ann.* 267, (1892) 234).

Auf S. 58 ist in den vierten Absatz an den entsprechenden Stellen einzufügen. — Feines rotviolettes Pulver. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temp. nach:  $2TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_2 + TiCl_4$ . Zers. sich an feuchter Luft sehr schnell. Daher in trockener  $CO_2$  aufzubewahren. Bildet mit fl.  $NH_3$  im zugeschmolzenen Rohr eine gelbliche Emulsion. Ein Teil schien mit grünlicher Farbe in Lsg. zu gehen. Nach dem Öffnen des Rohres und Abdunsten des  $NH_3$  gelbgraues Prod., das im offenen mit einem Natronkalkrohr versehenen Röhrchen noch nach vier Tagen nach  $NH_3$  riecht. STÄHLER u. GOERGES.

b) *Wasserhaltig*. — Auf S. 59 ist hinter Abschnitt b,  $\beta$ ) einzufügen:

$\gamma$ ) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt*. — Wird die elektrolytisch erhaltene Lsg. c) bei niedriger Temp. und unter vermindertem Druck konz. bis etwa D. <sup>65</sup> bis <sup>70</sup> 1,5, so scheidet sie beim Abkühlen reichlich Kristalle ab. Bei noch stärkerem Konzentrieren wird ein fester Kuchen erhalten. H. SPENCE u. P. SPENCE & SONS (*Engl. P.* 16238 (1902); *Abridgements of Specif., Class 1., Period* 1901/4, 80).

c)  *$TiCl_3$  in Lösung*.  $\alpha$ ) *Darstellung*. — Zu Darst. (3) im vorletzten Absatz auf S. 59. — Nach dem Verf. von GLATZEL entsteht ein wasserhaltiges  $TiCl_2$ . [Vgl. dieses, oben.] STÄHLER u. WIRTHWEIN (*Ber.* 38, (1905) 2619).

Zu S. 59, Darst. (4) von Abschnitt c,  $\alpha$ ). — Eine etwa 20 bis 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige  $TiCl_4$ -Lsg. (im Anodenraum verd. HCl) wird zwischen geeigneten Elektroden, z. B. Pb als Kathode und C oder Pt-Ir als Anode mit 200 Amp./qm und 3 bis 4 Volt elektrolysiert. H. SPENCE & P. SPENCE & SONS. [S. a. S. 59, Z. 3 v. u.]

C.  $TiCl_4$ . *Titanichlorid, Titan-tetrachlorid*. a) *Wasserfrei*.  $\alpha$ ) *Darstellung*. — Zu S. 60, Darst. (4) im Abschnitt C. — Die Darst. nach DUMAS ist nicht sehr empfehlenswert. Günstiger ist (7) [s. unten]. Die Rückstände von  $TiO_2$ , die bei

(7) hinterbleiben, wäscht man mit HCl und behandelt sie nach starkem Trocknen nach DUMAS. E. VIGOUROUX u. ARRIVANT (*Compt. rend.* **144**, (1907) 485; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 19). Man reduziert Rutil aluminothermisch und läßt auf das Rk.-Prod. Cl wirken. Man erhitzt Rutil auf 1000° im Muffelofen, taucht rotglühend in k. W., pulvert feucht im Stahlmörser, siebt durch ein feines Sieb, erhitzt im Muffelofen auf etwa 500°, mischt in einem hessischen Tiegel, solange die M. noch h. ist, mit etwas weniger als dem halben Gew. an feinem Al-Pulver, bringt eine Schicht einer Mischung von trockenem TiO<sub>2</sub> und Al-Pulver darüber, entzündet durch brennendes Mg und bedeckt mit einer Schicht Mg, um den Tiegelinhalt vor der Luft zu schützen. Nach einiger Abkühlung bringt man das Reaktions-Prod. (das Fe, Ti, Si, Al enthält), in ein Verbrennungsrohr und erhitzt im ständigen (mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschenen) Cl-Strom. Das gleichzeitig gebildete FeCl<sub>3</sub> scheidet sich bereits an den kälteren Teilen des Rohrs ab, das TiCl<sub>4</sub> destilliert in die Vorlage über. [Einzelheiten der Kondensation siehe im Original]. H. R. ELLIS (*Chem. N.* **95**, (1907) 122).

Zum Schluß von Abschnitt C, a, α auf S. 61. — 6. Durch Chlorieren von annähernd reinem TiC und fraktionierte Dest. (136.5°). HUNTER (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 330; *C.-B.* **1910** I, 1332). — 7. Man erhitzt zerstückeltes technisches Titaneisen in Cl auf mindestens Dunkelrotglut, wo die Einw. beginnt, in einem Monnet-Ofen im Porzellanrohr. FeCl<sub>3</sub> scheidet sich nahe am Herde ab; TiCl<sub>4</sub>, das flüchtiger ist, verflüssigt sich weiter entfernt in einem der Luft ausgesetzten Glasbehälter und dann in einer Kühlschlange. Die Ergebnisse sind gut. Doch verstopft FeCl<sub>3</sub> leicht die Leitungen für die Dämpfe und hält etwas TiCl<sub>4</sub> zurück. Besser entfernt man daher aus Titaneisen zunächst den größeren Teil des Fe, indem man es fein pulvert und mit verd. HCl behandelt, wäscht und trocknet. So konnten in einem Tage 1500 bis 1800 g TiCl<sub>4</sub> dargestellt werden. VIGOUROUX u. ARRIVANT. Einw. von PCl<sub>5</sub> auf TiO<sub>2</sub> gibt beim Erwärmen TiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub> [s. S. 72], Einw. von SCl<sub>2</sub>-Dampf im Cl-Strom 2TiCl<sub>4</sub>, SCl<sub>4</sub> [s. S. 1228], etwas unterhalb Rotglut neben einer kleinen Menge Titanatetrachlorid. F. BOURION (*Compt. rend.* **145**, (1907) 63).

β) *Reindarstellung.* — Zu S. 61, Z. 6 v. u. — Die nach (4) und (7) unter α) dargestellten Prodd. sind stets durch FeCl<sub>3</sub> rot gefärbt. Der größte Teil davon läßt sich durch Filtration entfernen; die letzten Spuren von FeCl<sub>3</sub> und von freiem Cl beseitigt man durch einfache fraktionierte Destillationen. VIGOUROUX u. ARRIVANT. Nach (4) unter α) dargestelltes TiCl<sub>4</sub> reinigt man durch Dest. Das erste Destillat besteht hauptsächlich aus Cl und SiCl<sub>4</sub> und macht etwa 1/5 des Gesamtprodukts aus. Man destilliert noch dreimal, das letzte Mal über sehr wenig Hg, das die letzten Spuren von Cl zurückhält. ELLIS.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 62, Z. 2 v. o. — Sdp. 136.5° (unkorr.). HUNTER, sehr nahe bei 136°. VIGOUROUX u. ARRIVANT. ELLIS.

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 62, Z. 7 in diesem Abschnitt. — Mg reagiert noch unterhalb Rotglut, wobei die Mg-Stückchen plötzlich erglühen und zu Kugeln schmelzen unter B. von TiCl<sub>3</sub> und niederen Oxyden des Ti. Die Rk. wurde in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt. Abscheidung von Ti konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 235). — Hg reduziert in minimalem Maße zu TiCl<sub>3</sub>. STÄHLER u. GOERGES. — Die Reduktion mit H [vgl. S. 58 u. 1226] kann weiter als bis zu TiCl<sub>3</sub> gehen. STÄHLER u. GOERGES. Begünstigt meist die elektrolytische Reduktion organischer Körper, wenn deren Reduktionspotentiale nicht zu hoch liegen. [Vers. mit Zimmtsäure, Benzaldehyd, Aceton, Chloressigsäuren und Farbstoffen (Indigo, Kristallviolett, Helianthin, p-Amidoazobenzol, Nitrosodimethylanilin).] PH. KOHL (*Über die elektrolyt. Reduktion von Titansalzen, Dissert., München* [Technische Hochschule] (Plieningen) **1910**, 65).

**IV. Titan, Chlor und Stickstoff.** — Auf S. 65 ist in diesen Abschnitt vor A. einzufügen:

A<sup>o</sup>. TiNCl. *Titannitridchlorid*. — Darst. siehe bei  $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$  [S. 1222]. Ist noch mit etwa 1,3% Titannitrid, 12% bis 14% Titanoxynitrid und  $\text{TiO}_2$  verunreinigt. — Schmutzig dunkelgrünes Pulver. Zerfällt über 300° in TiN,  $\text{TiCl}_4$  und N. Erst beim Erhitzen auf höhere Temp. im  $\text{NH}_3$ -Strom entsteht reines TiN. Ist gegen Feuchtigkeit so empfindlich, daß es mit wenig W. unter Aufblähen und Erglühen reagiert; dabei hinterbleibt  $\text{TiO}_2$ , und  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  geht in Lsg., während sich wohl N und  $\text{H}_2\text{O}$  bilden; bei Verwendung von mehr k. W. ist die Rk.-Geschwindigkeit kleiner, und es tritt nur teilweise Zers. ein. Zu völliger Lsg. ist Zusatz von verd. HCl oder noch besser eines Gemisches von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF mit Erwärmen nötig. Ll. in konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . RUFF u. EISNER (*Ber.* **41**, 2258; *C.-B.* **1908** II, 490).

A. *Titantetrachlorid-Ammoniak*. a)  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . — Zu S. 65, Z. 9 in diesem Abschnitt. — 3. Man erhitzt  $\text{TiO}_2$  in  $\text{CCl}_4$  auf 450°, dest.  $\text{TiCl}_4$  bei 136° aus dem Gemisch mit  $\text{CCl}_4$  ab und leitet trocknes  $\text{NH}_3$  ein. — Kanariengelb. N. WHITEHOUSE (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1560).

B. *Ammoniumtitanichloride*. — Auf S. 66, Abschnitt B. ist vor a) einzufügen. — a<sup>o</sup>) *Von nicht angegebener und schwankender Zusammensetzung*. — Beim Erhitzen von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im geschlossenen Rohr entsteht ein Doppelsalz. Nach 20-stündigem Erhitzen auf 260° bis 270° beginnt die B. einer grünlichgelben M., die sehr langsam fortschreitet. Nach 60-stündiger Einw. bei 260° bis 270° und weiterer 20-stündiger bei 360° war noch unveränderte Fl. vorhanden, die erst bei weiterem 18-stündigen Erhitzen auf 400° bis 410° völlig verschwand. Gas-Entw. war kaum zu bemerken. P. FIREMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 744). — Erhitzt man  $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  in trockenem  $\text{NH}_3$  [vgl.  $\text{Ti}_3\text{N}_4$  (S. 1222)] bis zum Erweichen von Jenaer Glas, so verdampft der größere Teil des  $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  und setzt im leeren [kühleren] Rohrteil ein grob kristallinisches, grünes bis gelbes Sublimat ab, das in der Hauptsache aus  $\text{TiCl}_4$  mit 1 bis 2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  besteht. Es enthielt daneben gelegentlich auch noch 1 bis 2 Mol.  $\text{NH}_3$ , die aber wohl erst in sekundärer Rk. wieder aufgenommen waren. RUFF u. EISNER (*Ber.* **41**, 2252; *C.-B.* **1908** II, 490).

**V. Titan, Chlor und Schwefel.** A. *Titanschwefelchlorid*. — Auf S. 67 lies statt dieser Vorzeichnung:

A. *Titanichlorid-Schwefeltetrachlorid*. a)  $2\text{TiCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$ . — Zu S. 67, hinter Darst. (3) in diesem Abschnitt. — Durch Einw. eines Gemisches von Cl und nicht überschüssigem  $\text{SCl}_2$  auf  $\text{TiO}_2$  bei Rotglut. Die Einw. beginnt schon vorher. Das gelbe Prod. wird durch sehr gelindes Erhitzen in trockenem Chlor von überschüssigem  $\text{SCl}_2$  befreit. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 563). — Scheint beim Erhitzen von  $\text{TiO}_2$  mit Thionylchlorid zu entstehen. G. DARZEUS u. F. BOURION (*Compt. rend.* **153**, (1911) 271). [Vgl. a. Einw. von Thionylchlorid auf  $\text{TiO}_2$  (S. 1218).]

Zur vorletzten Zeile in diesem Abschnitt auf S. 67. — Gelb, voluminös (wenn sublimiert), leicht flüchtig. Raucht stark an der Luft. L. in W. unter Abscheidung von S und starker Erwärmung. BOURION.

Zur Analysentabelle in diesem Abschnitt auf S. 67:

		BOURION
Ti	17.36	18.79
S	5.77	5.10
Cl	76.86	75.13
$\text{Ti}_2\text{SCl}_{12}$	99.99	99.02

Auf S. 68 ist vor Abschnitt VI. einzufügen:

C. *Titanchloride mit Stickstoffsulfid*. a)  $2\text{TiCl}_3 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$ . — Man gibt eine Lsg. von  $\text{N}_4\text{S}_4$  in h. Chloroform in einzelnen Anteilen zu einer Lsg. von  $\text{TiCl}_4$  in wasserfreiem Chloroform. — Orangefarbig, glänzend, kristallinisch.

Zers. sich an der Luft sehr schnell. — Gef. 11.4% N (ber. 11.3). O. CH. MURTY DAVIS (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 261; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1576).

b)  $TiCl_4 \cdot N_4S_4$ . — Man setzt zur sd. Lsg. von 4 g  $N_4S_4$  in  $CCl_4$  5 g  $TiCl_4$  nach Verd. mit  $CCl_4$ , filtriert von dem braunen Nd., der sich schnell zu Boden setzt, die Fl., die durch weiteren Zusatz von  $TiCl_4$  nicht mehr getrübt wird, unter Ausschluß von feuchter Luft, wäscht mit  $CCl_4$  und trocknet im Vakuumexsikkator. Ausbeute nahezu quantitativ. — Braunrot. In verschlossenen Gefäßen unzers. haltbar. Im Gegensatz zu  $N_4S_4$  nicht explosiv. Färbt sich beim Erwärmen über  $100^\circ$  dunkler und zers. sich später, ohne zuvor zu schmelzen. Brennt beim Anzünden mit blauer Flamme und hinterläßt einen weißen Rückstand. Hygroskopisch. Wird an feuchter Luft bald gelb (B. von  $N_4S_4$ ) und zers. sich allmählich vollständig. Ist also ein Additionsprod. von  $N_4S_4$  mit  $TiCl_4$ . Reagiert äußerst heftig mit  $H_2O$ ,  $KOH$ ,  $HNO_3$ , häufig unter Feuererscheinung und Entw. von braunem Rauch. Wird durch  $HCl$  und auch durch A. augenblicklich, aber in ruhiger Rk. und ohne merkliche Erwärmung unter Gelbfärbung zers. WÖLBLING (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 282).

	WÖLBLING		
Ti	12.9	13.1	13.2
Cl	37.9	37.6	38.0
N	14.9	13.9	14.6
S	34.2	33.0	33.8
$TiCl_4 \cdot N_4S_4$	99.9	97.6	99.6

### Titan und Brom.

I. *Titan und Brom.* — Hierfür lies auf S. 68:

#### I. *Titanbromide.*

B.  $TiBr_4$ . — Zu S. 68, Z. 3 v. u. — Durch Überleiten von Br-Dampf (aus Br bei  $60^\circ$ ) im  $CO_2$ -Strom über erhitztes Ti oder Titankarbid im Jenaer Rohr und zweimalige Dest. RUFF u. EISNER (*Ber.* **41**, 2260; *C.-B.* **1908** II, 490). Zu S. 69, Z. 3 v. o. — Schmp.  $39^\circ$ , Sdp.  $230^\circ$ . RUFF u. EISNER.

III. *Ammoniumtitanbromid.* — Statt dessen lies auf S. 69:

III. *Titan, Brom und Stickstoff.* A.  $TiNBr$ . *Titannitridbromid.* — Aus  $TiBr_4 \cdot 3NH_3$  [s. unter B.] beim Erhitzen in der Leere nicht über  $270^\circ$ . Der Verlust an  $NH_3$  beträgt dann etwa 25%. — Schwarzes, schwach blauschimmerndes kristallinisches Pulver. Zerfällt über  $270^\circ$  im geschlossenen Rohr in Titannitrid,  $TiBr_4$  und N; bei  $550^\circ$  in der Leere gingen 81% der Verb. in Titannitrid über. Reagiert mit W. überaus heftig, bei sehr wenig W. unter alleiniger B. von  $TiO_2$  und  $NH_4Br$ , bei mehr W. unter teilweisem Lösen zu einer blauen, beim Erwärmen unter Ausscheidung von Titansäure sich zersetzenden Fl. Ähnlich verhalten sich verd.  $HNO_3$ ,  $HCl$  und  $H_2SO_4$ . Ll. in w. verd.  $HCl$  und  $H_2SO_4$ . Mit wss.  $NH_3$  schwache Blaufärbung, die schnell wieder verschwindet, ohne erhebliche Lsg. — Gef. 33.20% Ti, 56.95 Br, (ber. 33.80, 56.34). RUFF u. EISNER (*Ber.* **41**, 2262; *C.-B.* **1908** II, 490).

B. *Titanbromid-Ammoniak.* — Bekleidet man die Wände eines Filtrier-schießrohres mit  $TiBr_4$ , kühlt unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit in  $CO_2$ -A.-Mischung, leitet, wobei das Rohr über dem  $TiBr_4$  enden muß, damit nicht durch zu heftige Rk. sich ein Stopfen der festen  $NH_3$ -Verb. bildet und das Weiterarbeiten unmöglich macht, trocknes  $NH_3$  ein, bis der untere Rohrteil in  $\frac{1}{3}$  seiner Höhe

mit fl.  $\text{NH}_3$  gefüllt ist, beschickt die kugelartige Erweiterung der Rohrmitte mit trocknen Asbestfasern, schm. zu und läßt mehrere Tage stehen, so erhält man ein gelbes kristallinisches Prod. mit dem At.-Verh.  $\text{Ti} : 4\text{Br} : 8.8 \text{NH}_3$ . Wird dieses durch zehnmaliges Heraufdestillieren des  $\text{NH}_3$  und weiteres zwanzig- bis dreißigmaliges unter jedesmaligem Durchschütteln extrahiert, bis es gleichmäßige Orangefarbe angenommen hat, dann das Rohr abgekühlt, geöffnet und bei Zimmertemp. bis zu konstantem Druck (etwa 13 mm) evakuiert oder bei Atmosphärendruck mit Hg-Ventil auf  $100^\circ$  erhitzt, so erhält man eine gelbe, etwa 3 Mol.  $\text{NH}_3$  enthaltende Verb. Diese färbt sich in der Leere bei etwa  $130^\circ$  rot und enthält dann noch etwa 2 Mol.  $\text{NH}_3$ . Sie wird bis  $190^\circ$  (etwa 4 mm Druck) allmählich braun unter Verlust von etwa 1 Mol.  $\text{NH}_3$  und über  $200^\circ$  schwarz. [Verhalten bei höherer Temp. s. unter A.)] Geht man mit dem Erhitzen nicht über  $270^\circ$  hinaus. (Gesamtverlust an  $\text{NH}_3$  etwa 25%), so hinterbleibt reines Titanitridbromid. RUFF u. EISNER (a. a. O., 2260).

C. *Ammoniumtitanibromid*. — So lies statt „III. Ammoniumtitanbromid“ auf S. 69 und füge die dortigen Angaben an.

### Titan und Jod.

Auf S. 69 lies zunächst „A.  $\text{TiJ}_2$ “ und füge die hier folgenden Angaben ein, dann „B.  $\text{TiJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “, mit den Angaben auf S. 69 und 70, schließlich „C.  $\text{TiJ}_4$ “, mit der Beschreibung auf S. 70.

A.  $\text{TiJ}_2$ . — Durch Einw. von H und Hg-Dampf auf  $\text{TiJ}_4$  bei Dunkelrotglut. In ein mit Absorptionsgefäßen verbundenes, etwa 3 cm weites Porzellanrohr bringt man hintereinander zwei Schiffchen, beschickt das erste mit Hg, das zweite den Absorptionsgefäßen zunächst liegende mit  $\text{TiJ}_4$  und erhitzt beide Schiffchen, das letztere zuerst, im H-Strom langsam auf Dunkelrotglut. — Schwarze glänzende, unschmelzbare, nicht flüchtige, sehr hygroskopische Blättchen. D.<sup>20</sup> 4.30. H ist bei Dunkelrotglut indifferent, reduziert bei heller Rotglut vollständig zu amorphem Ti. Trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas bildet ein Additionsprod. O verwandelt vor Dunkelrotglut in Jod und  $\text{TiO}_2$ , Cl bei gelindem Erhitzen in  $\text{TiCl}_4$ . Gasförmiger HCl bildet in der Hitze eine gelbe sublimierbare Verb. P und S reagieren bei ihren Schmp. W. und wss. Alkalihydroxyde zers.  $\text{NH}_3$  fällt schwarzes Hydrat. Konz. HFl löst bei gelindem Erwärmen völlig. Konz. sd. HCl gibt eine blaue Fl.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greifen in der Kälte heftig unter Abspaltung von Jod an. Unl. in wasserfreien organischen Mitteln. DEFAQZ u. COPAUX (*Compt. rend.* 147, 65; C.-B. 1908 II, 673).

	DEFAQZ u. COPAUX				
Ti	15.89	15.74	15.45	15.65	16.07
J	84.10	82.97	83.00	83.10	82.72
$\text{TiJ}_2$	99.99	98.71	98.45	98.75	98.79

### Titan und Phosphor.

I. *Titanphosphide*. — Hier hinter lies auf S. 70 zunächst:

a) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Zu S. 70, Z. 5 v. u. — Das Prod. von CHENEVIX ist jedenfalls kein Titanphosphid, sondern enthält offenbar O. Nach dem Verf. von CHENEVIX dürfte wohl keine einheitliche Verb. erhältlich sein. GEWECKE (*Ann.* 361, 79; C.-B. 1908 II, 29).

Auf S. 71 ist hinter den ersten Absatz einzuschließen:

b) TiP. — Hierzu die Angaben von ROSE und WÖHLER auf S. 70 unten und S. 71 oben, sowie die folgenden. — Man leitet in einem geeigneten Apparat [vgl. Original]  $\text{PH}_3$  mit  $\text{TiCl}_4$  wiederholt durch ein rotglühendes Porzellanrohr. Beim Zusammentreffen von  $\text{PH}_3$  mit k.  $\text{TiCl}_4$  bilden sich große gelbe Kristalle [vgl. S. 72], die beim Erhitzen  $\text{PH}_3$  und  $\text{HCl}$  abgeben und in TiP übergehen, das sich in dem glühenden Rohr absetzt. — Metallisch aussehende, dunkle, harte, spröde M. D.  $\frac{25}{4}$  3.95. Leitet den elektrischen Strom. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Rauchen, beim Schmelzen mit Salpeter mit intensivem Glanz. Unl. in verd. und konz. Säuren und Alkalien. Wird von sd. Königswasser und von rauchender  $\text{HNO}_3$  im Rohr bei  $250^0$  bis  $300^0$  nur wenig angegriffen. Einw. von Cl siehe bei  $\text{TiCl}_4, \text{PCl}_5$ . GEWECKE.

	GEWECKE				
Ti	60.81	62.23	61.73	61.91	61.65
P	39.19	37.21	37.30	37.59	37.47
TiP	100.00	99.44	99.03	99.50	99.12

II. Titan, Phosphor und Sauerstoff. C.  $\text{H}_3\text{TiPO}_7$ . — Zum letzten Absatz auf S. 71. — Konnte nicht erhalten werden. MAZZUCHELLI u. PONTANELLI (*Atti dei Linc.* [5] 18 I, 518, 608; C.-B. 1909 II, 420, 505).

III. Titan, Phosphor und Chlor. C. Titanphosphorchloride. b)  $\text{TiCl}_4, \text{PCl}_5$ . — Zu S. 73, Z. 3 v. o. — 4. TiP verbrennt beim Erwärmen in Cl unter Feuererscheinung zu  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{PCl}_5$ , die sich als gelbe Doppelverb. an den kälteren Stellen des Glases absetzen. GEWECKE.

## Titan und Kohlenstoff.

I. Titancarbid.  $\text{TiC}$ . — Zu S. 74, Ende von Darst. (2) im Abschnitt I. — Die Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit C gibt Prodd. mit hohem Gehalt an C (bis 20%). BECKET (*Am. P.* 910894; *Electrochem. Ind.* 7, (1909) 123).

II. Titan, Kohlenstoff und Sauerstoff. B. Titanoxalate. — Zu S. 75, Z. 4 v. o. — Gründe, die für eine Komplexität dieser Verb. sprechen, bei A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] 16, (1907) II, 350).

Vor Abschnitt C. auf S. 76 ist einzuschließen:

c)  $(\text{TiO}_2)_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_3)_2$ . Pertitanoxalat. — Aus einer wss. Lsg. von frisch gefälltem  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  in wenig Oxalsäure durch Zusatz von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , A. und Ae. — Rotgelbes Öl. Nach mehrtägigem Stehen unter abs. A. fest. Sehr hygroskopisch. Wird leicht zers. Hydrolysiert schon mit reinem Wasser. Konstitution  $\text{O}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{TiO}$ . — Gef. 49.46%  $\text{TiO}_2$ , 4.90 akt. O, 45.29  $\text{C}_2\text{O}_3$ , Summe 99.65 (ber. 50.05, 4.99, 44.96). MAZZUCHELLI u. PANTANELLI (*Atti dei Linc.* [5] 18, I, 518, 608; C.-B. 1909 II, 420, 505).

III. Titan, Kohlenstoff und Stickstoff. B. Ammoniumsalze der Titankarbonsäuren. b) Derivate der Oxalsäure. α)  $(\text{NH}_4)\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Hier hinter lies auf S. 78. — Ammoniumtitanoxalat. Bzw. Titanammoniumoxalat VON STÄHLER.

Am Schluß dieses Abschnitts ist auf S. 79 einzuschließen:

C. Titanperoxyd mit organischen Basen. — Der hohe Gehalt an aktivem O ist entweder auf Kristall- $\text{H}_2\text{O}_2$  zurückzuführen oder darauf, daß die organische Base als Peroxyd vorliegt. Oft scheint beides der Fall zu sein. KUROWSKI u. NISSENMANN.

a)  $\text{TiO}_4(\text{CH}_3\text{.NH}_2\text{O})_3$ . — Zu 1 bis 1.5 g  $\text{TiO}_3$  werden 2 bis 3 ccm 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Methylamin tropfenweise bis zur vollständigen Auflösung von  $\text{TiO}_3$  gegeben, und die Verb. durch 100 ccm A. und 100 ccm Ae. gefällt. Die Temp. wird auf  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  gehalten. — Hellgelb bis gelbgrün. Sehr unbeständig, bei normaler Zimmertemp. schnell zersetzt. Dabei tritt Geruch nach Methylamin auf. Zers. sich oft unter Verpuffung und Selbstentzündung. Endprod. der Zers. ist  $\text{TiO}_4$ . Ll. in W. mit grüner Farbe. Die Lsg. entfärbt sich bei längerem Stehen unter Abscheidung der gelbroten Übertitansäure. L. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter B. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . — Gef. 30.08%  $\text{TiO}_2$ , 23.24  $\text{CH}_3\text{.NH}_2$ , 19.21 akt. O (ber. 30.54, 23.67, 18.30). KUROWSKI u. NISSENMANN (*Ber.* 44, 224; *C.-B.* 1911 I, 541).

b) *Dimethylamin-Verb.* — Ist so zersetzlich, daß die Zus. nicht ermittelt werden konnte. KUROWSKI u. NISSENMANN.

c)  $\text{TiO}_4\text{.H}_2\text{O.C}_2\text{H}_5\text{.NH}_3\text{.}1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. und Eigenschaften wie bei a). — Gef. 39.58%  $\text{TiO}_2$ , 22.87  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2$ , 15.93 akt. O (ber. 39.61, 22.29, 15.83). KUROWSKI u. NISSENMANN.

d)  $2[\text{TiO}_4\text{.H}_2\text{O.(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{.H}_2\text{O}_2\text{.}14\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. analog a). — Gelb mit schwach rötlicher Schattierung; im übrigen wie a). — Gef. 22.90%  $\text{TiO}_2$ , 20.70  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , 11.53 akt. O (ber. 23.13, 21.10, 11.55). KUROWSKI u. NISSENMANN.

e)  $2\text{TiO}_4\text{.H}_2\text{O.C}_3\text{H}_7\text{.NH}_3\text{.H}_2\text{O}_2\text{.}2\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. und Eigenschaften analog a). — Gef. 34.77%  $\text{TiO}_2$ , 27.22  $\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_2$ , 18.39 akt. O (ber. 35.72, 26.34, 17.84). KUROWSKI u. NISSENMANN.

f) *Dipropylamin-Verb.* — Gelbgrün. So zersetzlich, daß die Zus. nicht ermittelt werden konnte. KUROWSKI u. NISSENMANN.

g) *Anilin-Verb.* — Scheint nicht zu bestehen, da  $\text{TiO}_3$  unl. in Anilin ist. KUROWSKI u. NISSENMANN.

**VI. Titan, Kohlenstoff, Halogene und Stickstoff.** — Auf S. 81 ist Abschnitt A. folgendermaßen zu lesen:

A. *Fluorverbindungen.* a)  $\text{TiFl}_4\text{.C}_5\text{H}_5\text{N}$ . *Titantetrafluorid-Pyridin.* — [Nun folgt der Text unter A. auf S. 81.]

b)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2\text{.HFl.TiFl}_4\text{.H}_2\text{O}$ . *Anilintitanifluorid.* *Bzw.*  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2)_2\text{H}_2\text{TiFl}_6\text{.H}_2\text{O}$ . — Man fügt in HFl-Lsg. Anilin zu  $\text{TiFl}_4$ . — Rosafarbene Nadeln. Wird bei dreimonatigem Stehen an der Luft wasserfrei. Ll. in W. und in A. — Gef. 12.99% Ti, 30.88 Fl (ber. 13.05. 30.96). J. A. SCHAEFFER (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 1865).

c) *Ähnliche Doppel-Verbb.* werden mit Chinin, Strychnin, Chinidin, Brucin, Cinchonidin, Narkotin, Cinchonin, Narcein, Morphin, Codein, Papaverin und Apomorphin [näheres im Original] erhalten, nicht mit Piperin und Santonin. SCHAEFFER.

B. *Chlorverbindungen.* — Statt „e) *Anilintitanchlorid*“ auf S. 82 lies:

e) *Titanichlorid mit Anilin.* α)  $\text{TiCl}_4\text{.}4\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$ . — Man läßt den Dampf von  $\text{TiCl}_4$  (beim Zerbrechen der die Verb. enthaltenden Flasche) in Anilin fließen. Er wird energisch absorbiert unter B. einer harten rötlichen M., die aus A. umkristallisiert wird. — Weiße schöne Kristalle. A. R. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* 3, (1881) 145). [Analysen fehlen.]

β)  $4\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2\text{.HCl.TiCl}_4$ . *Bzw.*  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2)_4\text{H}_4\text{TiCl}_8$ . — [Nun folgen die Angaben unter e) auf S. 82.]

## Titan und Kalium.

**I. Titan, Kalium und Sauerstoff.** A. *Kaliumtitanate*. c) *Sauer*.  $\gamma$ )  $K_2O$ ,  $12TiO_2$ . — Zu S. 84, Z. 2 v. u. — Hier füge ein:  $\gamma^1$ ) *Wasserfrei*.

Auf S. 85 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

$\gamma^2$ ) *Mit 9 Mol.  $H_2O$* . — Man schmilzt  $TiO_2$  mit der 8- bis 9-fachen Menge  $K_2CO_3$ , laugt mit W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. aus und trocknet das zurück bleibende Prod. über  $H_2SO_4$ . — Zartes kristallinisches Pulver. Wird bei  $105^\circ$  nicht wasserfrei. — Gef. 7.51%  $K_2O$ , 79.49  $TiO_2$ . H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntn. der selt. anorg. Säuren, Dissert., München 1902, 15*).

**II. Titan, Kalium und Schwefel.** — Auf S. 86 ist am Schluß von Kapitel II. einzufügen:

C. *Kaliumpertitansulfat*.  $K_2SO_4, TiO_2, SO_3, 7H_2O$ . — Durch Zusatz von 3.34 g fein gepulvertem  $K_2SO_4$  zu 10 ccm einer 1.836 g  $TiO_2$  enthaltenden Lsg. von  $Ti(OH)_4$  in  $H_2SO_4$ , Lösen mit 3 ccm Merck'schem Perhydrol und Fällen mit A. — Amorphes Pulver. Sehr hygroskopisch. L. in Wasser. MAZZUCHELLI u. PANTANELLI (*Atti dei Linc. [5] 18 I, 518, 608; C.-B. 1909 II, 420, 505*).

	Berechnet		MAZZUCHELLI u. PANTANELLI Gefunden		
	$K_2O$	19.74		19.83	
$TiO_2$	16.81	17.28	16.47	16.92	
O akt.	3.36		3.35	3.14	
$SO_3$	33.61		33.92	33.96	

**III. Titan, Kalium und Fluor.** — Hier hinter lies auf S. 86 statt „A. *Kaliumtitanifluorid*.  $2KFl, TiFl_3$ “:

A. *Kaliumtitanofluorid*.  $K_2TiFl_5$ . — [Nun folgen die Angaben unter III, A. auf S. 86].

B. *Kaliumtitanifluorid*.  $K_2TiFl_6$ . a) *Wasserfrei*. — Zu Z. 5 in diesem Abschnitt auf S. 86. — [Über die Darst. aus Rutil vgl. bei „Verarbeitung der Ti-haltigen Mineralien auf Ti-Verbb.“ (S. 1206)]. Die aus Rutil direkt durch Schmelzen mit  $KHfFl_2$  dargestellte Verb. ist nach dem Trocknen an der Luft und im Exsikkator schon wasserfrei, obgleich sie denselben prächtigen Glanz, wie die durch Lösen von  $TiO_2$  in HFl dargestellte, hat. Der Gewichtsverlust von 10.000 g während 4 Stunden bei  $105^\circ$  betrug 0.0026 g, dann während 2 Stunden bei  $130^\circ$  0.0093 g. WEISS u. KAISER (*Z. anorg. Chem. 65, 345; C.-B. 1910 I, 1583*).

Zu S. 86, Z. 7 im Abschnitt III, B, a). — L. bei  $20^\circ$  in 78 T.  $H_2O$ , bei  $100^\circ$  in 9.4 T., bei Zusatz einiger ccm HFl in erheblich weniger. WEISS u. KAISER. — Weit mehr l. in  $K_2NbOFl_5$ -Lsg. als in Wasser. G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 1887, Nr. 5; Ber. 20, (1887) 1684*). Die Löslichkeit wird durch  $H_2O_2$  vermehrt, durch HFl herabgesetzt. L. in  $H_2O_2$  zu einer tief gelben Fl. Beim Abkühlen erhält man farblose Kristalle. Zusatz von HFl zu der gefärbten Lsg. entfärbt vollständig, die daraus erhaltene Verb. gleicht a): sie gibt nach dem Trocknen weder  $H_2O$  noch O ab. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc. 44, (1905) 207, 211*).

Zu S. 86, Ende von Abschnitt III, B, a). — Gef. 19.88, 19.75, 19.73, Mittel 19.79% Ti (ber. 20.00; für  $K_2TiFl_6, H_2O$  18.60). WEISS u. KAISER.

b) *Mit 1 Mol.  $H_2O$* . — Zu S. 86, Z. 3 im letzten Absatz. — Wird bei den Kristallisationen von a) HFl nicht zugesetzt und übersteigt die Temp. beim

Trocknen 100° nicht, so entsteht b). — Prachtvoll seidenglänzende blätterige Kristalle. WEISS u. KAISER.

Zu S. 86, Z. 1 v. u. — D. 2.992. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.*, Nov. 1872).

Zu S. 87, Z. 9 v. o. — Viel weniger l. in W. bei Ggw. von KBr oder KJ; die sich aus der Lsg. ausscheidenden Kristalle schließen viel KBr oder KJ ein. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1246).

**V. Titan, Kalium und Kohlenstoff.** B. *Kaliumtitanoxalate*. a) *Kaliumtitanoxalat*. — Statt dessen lies im letzten Absatz auf S. 87 *Kaliumtitanooxalat*.

b) *Kaliumtitanoxalat*.  $K_2O, TiO_2, 2C_2O_3, 2H_2O$ . — Zu S. 88, Z. 6 v. o. — Kristallographisches bei DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 414; *Z. Kryst.* 27, (1897) 613; *C.-B.* 1897 I, 1199).

Auf S. 88 ist am Schluß des Abschnittes B. einzufügen:

c) *Kaliumpertitanoxalat*.  $2K_2C_2O_4, TiO_3, C_2O_3, 2H_2O$ . — Durch Einw. in alkoh. Lsgg. von Kaliumacetat auf saures Titanoxalat (bereitet durch Digerieren von Merck'schem Titanhydroxyd mit Oxalsäure im Verhältnis:  $Ti(OH)_4 : 2H_2C_2O_4$  bei 100°) nach Zusatz von  $H_2O_2$ . — Gelbes Pulver. Ohne Entzündung langsam zersetzlich. Hygroskopisch und, besonders bei Ggw. von etwas A., zerfließlich. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] 16 II, 265; *Gazz. chim. ital.* 37 II, 545; *C.-B.* 1907 II, 1394).

	Berechnet	MAZZUCHELLI Gefunden			
K	24.90				24.11
TiO <sub>2</sub>	25.49				25.77
O akt.	5.08	4.39		4.99	
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	41.98	41.31	41.40	42.10	

C. *Kaliumtitanatrartrate*. — Auf S. 88 ist am Schluß des Abschnittes C. einzufügen:

c) *Kaliumpertitanatrartrat*.  $2KH_5C_4O_6, TiO_3, H_4C_4O_6, 9H_2O$ . — [Nach der ersten Mitteilung mit 10 Mol.  $H_2O$ ]. — Darst. ähnlich dem Verf. von ROSENHEIM u. SCHÜTTE [S. 88]. Man kocht 1 Mol. Titansäure mit 2 Mol.  $KH_5C_4O_6$ , behandelt die beim Einengen gewonnene gelatinöse M. mit mehr  $H_2O_2$  als dem Verhältnis  $TiO_2 : H_2O_2$  entspricht und fällt mit A. — Leichtes, wenig hygroskopisches Pulver. Langsam l. in W. unter teilweiser Zers. MAZZUCHELLI u. PANTANELLI (*Atti dei Linc.* [5] 18 I, 518, 608; *C.-B.* 1909 II, 420, 505; *Gazz. chim. ital.* 40 I, 666; *C.-B.* 1910 II, 965).

	MAZZUCHELLI u. PANTANELLI			
K <sub>2</sub> O	12.28		14.26	
TiO <sub>2</sub>	10.48	11.87	10.87	11.29
O akt.	2.09		1.85	1.90
H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	51.72		50.05	
H <sub>2</sub> O	23.51		23.07	

$K_2O, TiO_2, O_2, 3H_4C_4O_5, 10H_2O$  100.08

### Titan und Rubidium.

C. *Rubidiumtitanifluorid*.  $Rb_2TiF_6$ . — Dieser Abschnitt auf S. 89 ist durch folgendes zu ergänzen. — Man fügt  $RbF$  zu der Lsg. von Titansäure in  $HF$  und krist. mehrmals aus W. um. Sonst wird W. festgehalten. — Mkr. Nadeln. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 58). — Aus  $Ti$ -Lsgg., die 0.2%  $TiO_2$  enthalten, kristallisieren auf Zusatz von  $RbCl$  nach 2 Minuten u. Mk. rechteckige, achteckige oder sechseckige dünne blasse Blättchen. [Mit 1 Mol.  $H_2O$ ] Wird zum mikrochemischen Nachweis von  $Ti$  verwandt. H. BEHRENS

(Anleit. zur mikrochem. Anal., 2. Aufl., Hamburg und Leipzig 1899, 90). — Gef. 62.2% RbFl, 23.8 TiO<sub>2</sub> (ber. 62.6, 24.0). PENNINGTON.

## Titan und Cäsium.

B. *Cäsiumtitanifluoride*. a) Cs<sub>2</sub>TiFl<sub>6</sub>. — So lies auf S. 90. Dann füge hinter diesem Abschnitt ein:

b) Cs<sub>2</sub>TiFl<sub>5</sub>. — Man fügt CsFl zu einer ziemlich konz. Lsg. von TiO<sub>2</sub> in HFl. Trocknen an der Luft. — Sehr kleine glänzende Kristalle. Bei 125° kein Gewichtsverlust. Leichter l. in W. als Cs<sub>15</sub>TaFl<sub>20</sub>. W. zers. nicht. — Gef. 82.84% CsFl, 10.76 TiO<sub>2</sub> (ber. 83.04, 10.84). PENNINGTON (a. a. O., 60).

## Titan und Lithium.

Auf S. 90 lies in diesem Kapitel:

A. *Lithiumpertitansulfat*. Li<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O. — Darst. wie beim K-Salz [S. 1233]. — Weniger hygroskopisch als die K-Verb. Erstarrt unter abs. Alkohol. MAZZUCHELLI u. PANTANELLI.

	MAZZUCHELLI u. PANTANELLI	
	Berechnet	Gefunden
Li <sub>2</sub> O	7.25	7.13
TiO <sub>2</sub>	19.35	18.40 19.57
O akt.	3.87	3.75
SO <sub>3</sub>	38.68	38.47

B. *Lithiumtitanifluorid*. Li<sub>2</sub>TiFl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Nun folgt dieser Abschnitt von S. 90.

## Titan und Natrium.

I. Titan, Natrium und Sauerstoff. B. *Natriumtitanate*. b) *Normal*. Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

α) *Wasserfrei*. — Zu S. 91, Z. 6 von Abschnitt b, α). — Ein Gemenge von 5.94 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4.94 g TiO<sub>2</sub> und 5 g NaFl [als Flußmittel] schm. leicht im Gebläseofen (von Leclerc-Foureignon). Die nach ungestörtem Abkühlen erhaltene kristallinische M. wird durch W. zers. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* 3, (1896/97) 211).

γ) *Sauer*. β) Na<sub>2</sub>O·2TiO<sub>2</sub>. — Zu S. 91, Z. 3 von Abschnitt c, β). — Versucht man diese Verb. (nach b, α) mit der halben Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> darzustellen, so erhält man γ). HOLMQUIST.

γ) Na<sub>2</sub>O·3TiO<sub>2</sub>. — Auf S. 91 in c, γ) entsprechend einzufügen. — 1. Man verfährt wie bei b, α) mit 2.97 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und befreit die radialstrahlig in einer körnigen Zwischenmasse von NaFl sitzenden Nadeln von diesem durch Ausziehen mit W. und HCl. — 2. Man schm. 17.16 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 26.55 g gepulverten Rutil und 10 g NaFl bei Weißglut und verfährt wie bei (1). — 3. Man pulvert die nach (2) erhaltene von etwas strohgelben Nadeln durchzogene erkaltete Schmelze, zieht NaFl durch W. aus, schm. bei heller Rotglut und läßt ungestört abkühlen. — 4. Entstand einmal (a. a. O., 216) in rutilähnlichen in amorphe M. eingebetteten Nadeln aus einer Schmelze von CaO, TiO<sub>2</sub> und NaFl. — Nach (1) weiße glänzende prismenförmige monosymmetrische Nadeln; a : c = 1 : 1.2346; β = 87° 45' [weitere kristallographische Angaben im Original]; nach (2) etwas strohgelb; nach (3) sehr tief gefärbte grünlichbraune breite und große, kristallographisch [Einzelheiten im Original] mit den vorigen übereinstimmende Nadeln. D.<sup>18</sup> nach (1) 3.5077 (feineres und gröberes Material), 3.4925 (gröberes Pulver), D.<sup>17</sup> nach (2) 3.423, nach (3) 3.352 (alle Best. in Benzol). Sehr stark doppelbrechend, etwa wie Zirkon; parallele Auslöschung, die Längsrichtung ist

immer die größte optische Elastizität; Winkel der optischen Achsen groß. Prismatische Spaltbarkeit. Sd. konz.  $H_2SO_4$  zers. das feine Pulver völlig. — Gef. nach (1) 19.42%  $Na_2O$ , 80.17  $TiO_2$ , Summe 99.59 (ber. 20.13, 79.87). HOLMQUIST.

C. *Natriumperoxyperititanate*. — Hier hinter und vor a) füge auf S. 92 ein. — a<sup>o</sup>) *Allgemeines*. — Bildungswärme aus Ti bei der Verbrennung mit  $Na_2O_2$  in Ggw. von S für 1 g Ti 4749 cal., aus  $TiO_2$  unter denselben Bedingungen im Mittel 629 cal. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 27, 393; *C.-B.* 1909 II, 180).

Auf S. 92 ist hinter C, b) einzufügen:

c) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Durch Schmelzen von  $TiO_2$  mit  $Na_2O_2$ . WALTON JR. [Siehe S. 1212.]

**II. Titan, Natrium und Schwefel.** — Hier hinter lies auf S. 92 statt „A. *Natriumtitanisulfat*“:

A. *Natriumtitanosulfat*.  $NaTi(SO_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . — Zu S. 92, Z. 5 v. u. — Auch bei der elektrolytischen Reduktion der Verb. B.) P. SPENCE & Sons u. H. SPENCE (*Engl. P.* 18108 (1902)).

Auf S. 93 ist nach dem ersten Absatz einzufügen:

C. *Natriumpertitansulfat*.  $Na_2TiO_2(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ . — Darst. wie beim K-Salz [S. 1233]. — Noch hygroskopischer als die K-Verb. Erstarrt in abs. Alkohol. MAZZUCHELLI u. PANTANELLI.

	Berechnet	MAZZUCHELLI u. PANTANELLI		
		Gefunden		
$Na_2O$	12.45		12.84	
$TiO_2$	16.06	16.01	17.24	16.54
O aktiv	3.21		3.30	2.82
$SO_3$	32.12		34.74	30.45

Auf S. 93 im zweiten Absatz lies:

**III. Titan, Natrium und Halogene.** A. *Natriumtitanifluorid*.  $Na_2TiF_6$ . — Zu S. 93, Z. 1 des zweiten Absatzes. — Man löst eisenfreies  $TiO_2$  in HFl, filtriert die noch h. Lsg. und neutralisiert annähernd mit einer konz. Lsg. von NaOH. Die Verb. fällt unmittelbar kristallinisch aus. M. A. HUNTER (*Rensselaer Polyt. Inst., Engng. and Science Ser.*, Nr. 1; *C.-B.* 1911 II, 351).

Kapitel III. auf S. 93 ist zu ergänzen durch:

C. *Natriumoxyperitanchlorid*.  $2NaCl, TiO_2Cl_2, 9H_2O$  (?). — Aus HCl-saurer Lsg. von  $TiO_3$ , die NaCl in etwas geringeren Mengen enthält als dem Verhältnis  $TiO_2$ :  $2NaCl$  entspricht, durch A. — Sehr unbeständig. MAZZUCHELLI u. PANTANELLI.

	Berechnet	MAZZUCHELLI u. PANTANELLI	
		Gefunden	
Na	10.70		10.14
Ti	11.16	11.78	10.96
O aktiv	3.72	3.11	2.92
Cl	33.02		31.25

**IV. Titan, Natrium und Phosphor.** — Hier hinter lies auf S. 93:

A. *Natriumtitaniphosphate*. a)  $Na_2O, 4TiO_2, 3P_2O_5$ . — Nun folgt Abschnitt B. von S. 93 und 94.

b)  $6Na_2O, 3TiO_2, 4P_2O_5$ . — Nun folgt Abschnitt A. von S. 93.

Auf S. 94 ist vor Abschnitt V. einzufügen:

B. *Natriumpertitanphosphate*. a)  $Na_2O, TiO_3, P_2O_5, 3H_2O$ . — Entstand bei zahlreichen Verss. zu Darst. von Pertitanpyrophosphaten. — Hygroskopisch. MAZZUCHELLI u. PANTANELLI.

b)  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{Ti}_2\text{O}_5, 2\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{H}_2\text{O}$ . — Wie a). MAZZUCHELLI u. PANTANELLI.

a)	MAZZUCHELLI u. PANTANELLI			b)	MAZZUCHELLI u. PANTANELLI			
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden		
$\text{TiO}_2$	22.66	21.36		$\text{Na}_2\text{O}$	12.4	12.22		
O aktiv	4.52	4.26	4.76	$\text{TiO}_2$	16.0	16.28	16.99	16.23
$\text{P}_2\text{O}_5$	40.12	46.56		O aktiv	1.6	1.39		
$\text{H}_2\text{O}$	15.25	16.2		$\text{P}_2\text{O}_5$	28.4	28.28	26.94	30.30

**VI. Titan, Natrium und Kohlenstoff.** — Hier hinter lies auf S. 94:

A. *Natriumpertitanoxalat*.  $2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, 3\text{TiO}_3, \text{C}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Man behandelt eine Lsg. von Natriumtitanoxalat, die durch Lösen von Natriumtitanat (durch Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  in äqu. Mengen) in der ber. Menge Oxalsäure bereitet ist, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Verhältnis von etwa  $\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$  und dann mit etwa der sechs- bis siebenfachen Menge von 95%ig. A. — Gelbrot. Entfärbt sich allmählich beim Erhitzen und verwandelt sich ohne Entzündung und heftigere Zers. in Natriumtitanat und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Sehr hygroskopisch. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] 16, II, 265; *Gazz. chim. ital.* 37, II, 545; *C.-B.* 1907 II, 1394).

	Berechnet		MAZZUCHELLI		
			Gefunden		
Na	15.25	15.66			
$\text{TiO}_2$	26.51	25.79			
O aktiv	5.16		4.71	4.41	
$\text{C}_2\text{O}_4$	43.60		48.1		48.52

Nun folgt von S. 94:

B. *Natriumtitanitartrate*.

C. *Natriumtitanyltartrat*.  $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2, 8\text{H}_2\text{O}$ .

## Titan und Baryum.

**IV. Titan, Baryum und Kohlenstoff.** — Hier hinter lies auf S. 96:

A. *Baryumtitanoxalate*. a)  $\text{BaO}, \text{TiO}_2, 2\text{C}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Nun folgt der Rest des ersten Absatzes auf S. 96. — Dann füge ein:

b) *Baryumpertitanoxalat*.  $2\text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{TiO}_3, \text{C}_2\text{O}_3$  (?). — Behandelt man Natriumtitanoxalat-Lsg., die die 3 Bestandteile im Verhältnis  $\text{Na} : \text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 : 1 : 2$  enthält, nach Zusatz von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Mol.  $\text{TiO}_2$  mit etwas  $\text{BaCl}_2$ , so erhält man bei Zusatz von Ammoniumacetat einen stärkeren Nd., der bei Unters. verschiedener Fraktionen etwa der Formel  $1.37\text{BaC}_2\text{O}_4, \text{TiO}_3, 0.46\text{C}_2\text{O}_3$  entsprach und wohl ein Gemisch von Baryumoxalat mit einem komplexen Salz obiger Formel darstellt. MAZZUCHELLI.

## Titan und Calcium.

A.  $\text{CaTiO}_3$ . *Calciumtitanat*. — Zu S. 97, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Die nach (1) [S. 97] erhaltenen Pseudohexaeder sind aus Zwillingslamellen parallel den Seitenflächen zusammengesetzt. FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY (*Synthèse des minér.*, Paris 1882, 176).

Zu S. 97, Ende des ersten Absatzes. — 5. Man gießt zur Schmelze von  $\text{TiO}_2$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die von 1 T.  $\text{CaCO}_3$  in 3 T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , erhitzt, nachdem sich am Boden des Tiegels ein Nd. abgesetzt hat, noch 5 bis 10 Min., läßt abkühlen und entfernt überschüssiges  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch W. Ein Gemenge von  $\text{CaO}$  und  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{NaFl}$  als Flußmittel gibt keine Schmelze. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* 3, (1896/97) 216).

Zu S. 97, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Braunes [durch Gehalt an Fe] Pulver aus mkr. kräftig braunen, zuweilen mehr oder weniger farblosen Würfeln, mitunter mit Abstumpfung durch das Oktaeder, seltener mit vorherrschendem Oktaeder, sehr selten nadel- oder stabförmige Wachstumsformen. Lebhaftige Doppelbrechung (bei ge-

kreuzten Nicols). Aber optisch anormal; aus Individuen niedrigerer Symmetrie, diese aus einem Gewebe äußerst feiner Kristallstäbchen aufgebaut. HOLMQUIST.

Zu S. 97, vor Z. 3 v. u. — Gef. 41.01% CaO, 59.43 TiO<sub>2</sub>, mit 0.49 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Summe 100.93 (ber. 41.14, 58.86). HOLMQUIST. — In der gelben Varietät des *Perowskit* von Val Malenco fand F. MAURO 29.61% CaO (mit einer Spur Fe), 35.77 Ti, 34.75 O, zusammen 100,13 (ber. 28.99, 36.23, 34.78). G. STRÜVER (*Atti dei Linc. Trans.* [3] 4, (1880) 210; *Z. Kryst.* 5, (1881) 603).

*Auf S. 98 ist hinter C. einzufügen:*

D. *Calciumpertitanoxalat*. — Bei den komplexen Salzen des Calciumoxalats mit Titanperoxyd liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei denen des Baryumoxalats. MAZZUCHELLI.

E. *Natriumcalciumtitanat*. *Mischkristalle*. — Die äußerst schwer schmelzbare Mischung von 1 Mol. CaO und 1 Mol. TiO<sub>2</sub> wird durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol. NaFl noch nicht im Gebläse- oder Porzellanofen schmelzbar. — CaTiO<sub>3</sub> löst sich in schm. Na<sub>2</sub>O,3TiO<sub>2</sub> bei heller Rotglut leicht zu einer opalisierenden Fl., die bei ungestörter Abkühlung einen Filz von dem Na<sub>2</sub>O,3TiO<sub>2</sub> ähnlichen Nadeln gibt. Mit zunehmendem Gehalt an Ca wächst die D. (Na<sub>2</sub>O,3TiO<sub>2</sub> 3.352, mit 16.6% CaTiO<sub>3</sub> 3.490, mit 25.5% 3.504, mit 32.9% 3.512, CaTiO<sub>3</sub>, natürlich, 3.974) und wahrscheinlich das Lichtbrechungsvermögen und der Schmp. HOLMQUIST (a. a. O., 213).

## Titan und Magnesium.

*Auf S. 98 ist vor Abschnitt A. einzufügen:*

A<sup>0</sup>. *Magnesiumtitanid*. — Die Darst. war auf keine Weise möglich. [Näheres im Original.] CL. WINKLER (*Ber.* 23, (1890) 2661).

A. *Magnesiumtitanate*. b) MgTiO<sub>3</sub>. — Zu S. 98, Z. 6 v. u. — Natürlich als *Geikiolith*. Rhomboedrisch.  $\alpha = 85^{\circ}34'$ ,  $a : c = 1 : 1.370$ .  $c\{111\}$ ,  $\varphi\{611\}$ . Spaltungsfläche  $r\{100\}$ . Starke negative Doppelbrechung. SUSTSCHINSKY bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 240). — Schwärzlichblau oder -braun, in Schuppen u. Mk. purpurrot. Diamantglänzend, metallglänzend auf den Spaltungsflächen. Einachsige. Negative Doppelbrechung. D. 3.98 bis 4. Härte etwa 6. Das feine Pulver wird von HCl leicht, von HFl in einigen Stunden zers. — Gef. 28.73% MgO, 3.81 FeO, 67.74 TiO<sub>2</sub>, Summe 100.28. A. DICK (*Miner. Mag.* 10, 145; *Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 53).

*Auf S. 98 ist hinter Abschnitt A,b) einzufügen:*

c) MgTiO<sub>3</sub>,TiO. — Man mengt 80 T. (1 Mol.) TiO<sub>2</sub> und 48 T. (2 At.) Mg (bei mehr Mg verdampft es), glüht im Wasserstoffstrom und läßt in H erkalten. Der Reduktionsvorgang geht im wesentlichen folgendermaßen vor sich: 2TiO<sub>2</sub> + Mg = TiO + MgTiO<sub>3</sub>. Das erhaltene Prod. (schwarz und vielfach, wenn auch nicht metallisch, glänzend) entwickelt mit NH<sub>4</sub>Cl und verd. Säuren lebhaft von Ti freien H. Man behandelt zur Entfernung von freiem Mg eine Nacht hindurch mit konz. Essigsäure, wäscht, trocknet in gelinder Wärme nahezu und in H bei 150° gänzlich und läßt in CO<sub>2</sub> erkalten und einige Zeit stehen. — Tief braunes, fast schwarzes Pulver. Wird von k. konz. Säuren fast gar nicht, beim Erwärmen nur sehr wenig angegriffen. HCl färbt sich bei längerer Berührung violett. KOH bleibt k. und w. ohne Wrkg. — Gef. 13.48% Mg, 8.44 bis 8.93% O-Aufnahme (ber. 13.19, 8.67). CL. WINKLER (a. a. O., 2658).

## Titan und Aluminium.

*Im Anfange dieses Kapitels lies auf S. 99:*

A. *Aluminiumtitanide*. A<sup>1</sup>. *Allgemeines*. — Darst. aus TiO<sub>2</sub> auf aluminothermischem Wege. Man versieht ein Gemenge aus Al-Körnern und sorgfältig getrocknetem TiO<sub>2</sub> mit einer Zündmasse aus 80% BaO<sub>2</sub> und 20% Al, bringt auf 600° und entzündet mit einem Streichholz; auch kann nach der Entzündung O auf die Oberfläche

geblasen werden. Ergebnisse lieferten nur die den Formeln  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$  und  $\text{Al}_4\text{Ti}$  entsprechenden Mischungen. Anscheinend werden nur die Verb.  $\text{Al}_3\text{Ti}_2$  und  $\text{Al}_4\text{Ti}$  erhalten. Die Könige und Kristalle weisen ziemlich viel N und O auf, sodaß die Analysen-Ergebnisse nur annähernd richtig sein können. Nur  $\text{Al}_4\text{Ti}$  konnte [s. S. 1240] metallographisch-mkr. untersucht werden. L. GUILLET (*Bull. soc. d'encourag.* 101, (1902) II, 244). — Der vol.-spez. Widerstand [einer Legierung von nicht angegebener Zus.] beträgt in e-g-s-Einheiten bei  $30.85^\circ$  4906, bei  $16.4^\circ$  4076, bei  $0.85^\circ$  3808, bei  $-81.9^\circ$  2743, bei  $-106.1^\circ$  2706, bei  $-137.1^\circ$  1658. Aus diesen Zahlen ergibt sich der Widerstand bei  $0^\circ$  zu 3887 und der Temp.-Koeffizient  $\alpha_{23} = 0.00290$ . J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 36, (1893) 298).

A<sup>2</sup>. Bestimmte Verbindungen. a<sup>0</sup>)  $\text{AlTi}$ . — Die Existenz ist zweifelhaft. [S. bei  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$ .] — [a) bis c) auf S. 99 und 100 werden b) bis d).]

b)  $\text{Al}_3\text{Ti}_2$ . — Zu Z. 3 von Abschnitt A.a) auf S. 99. — Statt „des schmelzenden Ag<sup>+</sup>“ lies: des schmelzenden Al.

Zu Abschnitt A.a) auf S. 99 nach Darst. (1). — Bei der Darst. nach WÖHLER entsteht zweifelsohne primär  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ , das daher direkt verwendet werden kann. (1.a). — 2. Entsteht, wie nach MANCHOT u. RICHTER [S. 99] die Verb.  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . WEISS u. KAISER (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 345). [Vgl. a. die Darst. von reinem geschm. Ti [S. 1206].] — 3. Aluminothermisch nach A.) aus einem der Formel  $\text{Al}_2\text{Ti}$  in größerer Menge aus einem  $\text{Al}_3\text{Ti}$  entsprechenden Gemenge von Al und  $\text{TiO}_2$  (1195 und 1805 g). GUILLET.

Zu S. 99, Ende von Abschnitt A.a). — Nach (1.a) (gereinigt) silberglänzende Blättchen des quadratischen Systems. Ferner amorphe Verunreinigungen in einer Menge von 12%, mit einem Ti-Gehalt von 29.9%. Das Prod. nach (2) war durch amorphe Substanz nicht verunreinigt. Flimmernde Kristallblättchen, so klein, daß sich nur unter der Lupe Kristallflächen erkennen ließen. Schwarz mit einem Stich ins Graue. Nach (1.a) und (2) sehr spröde und sehr hart, sodaß selbst kleine Kristalle Glas ritzen. Nach (1.a) ein schwarzer Klumpen, in den oberen Teilen schlackig und teilweise mit unzers.  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  durchsetzt, in den unteren Teilen metallisch und so hart, daß ein guter Werkzeugstahl beim Vers., den König auf der Drehbank abzdrehen, glatt abgeschliffen wird. D.<sup>18</sup> bis <sup>20</sup> nach (1.a) 3.348, D.<sup>18</sup> nach (2) 3.448. Verbrennungswärme auf 1 g von (1.a) 2824 cal. (Mittel aus 2849, 2885, 2790, 2771). — Die ungepulverten Blättchen nach (1.a) widerstehen der Einw. des O auch bei Gebläsetemp. und zeigen nur prächtige Anlauffarben in allen Nuancen des Spektrums. Verbrennt in gepulvertem Zustande mit glänzender Feuererscheinung im Platintiegel, der dabei angegriffen wird. Das Prod. nach (2) widersteht auch gepulvert dem O bei Gebläsetemp., was vielleicht durch den höheren Gehalt an Si erklärlich ist. Im übrigen stimmen beide Proben überein. — Gemeinsame Eigenschaften der Prodd. nach (1.a) und (2): Geben beim Einstreuen in eine Flamme, allerdings nur fein gepulvert, eine fast noch glänzendere Lichterscheinung als das amorphe Titan. Ungepulvert gegen Säuren, selbst Königswasser, beständig; gepulvert langsam l. in h. Königswasser. Ungepulvert nur von einem Gemisch von  $\text{HF}$  und  $\text{HNO}_3$ , davon allerdings schnell und mit lebhaftem Aufschäumen, zumal in der Hitze, gelöst, ferner aufgeschlossen durch Cl und  $\text{KHSO}_4$ . Starke Laugen wirken nicht ein. Das von WÖHLER beschriebene kombarkarbene Anlaufen beim Behandeln der nach 1.a) erhaltenen Verb. mit  $\text{NaOH}$  und der Übergang in Stahlfarbe beim Benetzen mit verd.  $\text{HCl}$  konnte nicht beobachtet werden. WEISS u. KAISER. — Nach (3) von O und W. bei hoher Temp., von Cl schnell bei Rotglut angegriffen. Ll. in  $\text{HCl}$  und Königswasser. GUILLET.

		WEISS u. KAISER		
		nach	(1, a)	(Mittel) (2)
Al	45.80		45.17	44.08
Ti	54.20		53.72	51.71
(Si)			1.31	2.55)
$Al_3Ti_2$	100.00	100.20		98.34

Die Analysen sprechen für die Zus.  $Al_3Ti_2$ . GUILLET.

c)  $Al_3Ti$ [?]. — Zur ersten Zeile des letzten Absatzes auf S. 99. — Konnte nicht erhalten werden. WEISS u. KAISER. [Vgl. a. bei  $Al_3Ti_2$ .]

d)  $Al_4Ti$ . — Zu S. 100 an den entsprechenden Stellen im Abschnitt c) einzufügen. — 4. Aus einem der Formel  $Al_4Ti$  entsprechenden Gemenge von 1910 g Al und 1090 g  $TiO_2$  nach A.). Der sehr gut krist. König, in dem lamellenförmige Kristalle zu bemerken sind, gibt nach Feilen, Sieben und Behandeln mit verd. KOH die reine Verb. — Mkr. sehr glänzende Kristalle (nach dem Polieren im Basrelief). — O und  $H_2O$  greifen bei hoher Temp., Cl schnell bei Rotglut an. Ll. in HCl und Königswasser. — Die Analysen geben das Verhältnis Al:Ti = 4:1. GUILLET.

*An den Schluß von S. 100 ist zu bringen:*

B. Titan, Aluminium und Natrium. Titanultramarin. — Der hellgelbe zeolithartige Körper  $Na_2O, Al_2O_3, 2TiO_2, 4H_2O$  gibt [vgl. Nachträge zu S. 282] mit  $Na_2S$  ein Ultramarin grün, das etwas heller und matter gefärbt ist als das gewöhnliche, mit  $Na_2S_5$  ein hellgrünes Prod. SCHLES. LABOR. FÜR TONIND. FELIX SINGER (D. R.-P. 221344 (1909); C.-B. 1910 I, 1857).

Gustav Haas, A. J. Kieser und Th. Arendt.

## SILICIUM.

**B. Vorkommen.** — Zu S. 102, Ende des dritten Absatzes v. u. — 0.21% in einem höchstwahrscheinlich terrestrischen Eisen von Slobly Bridge. PŘIWOZNIK (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **58**, 327; *C.-B.* **1910** II, 494).

Zu S. 102, Z. 10 v. u. — In den neuen Heilquellen von Bad Reinerz in Schlesien: in 100 T. W. 0.10037 T.  $H_2SiO_3$  (kalte Quelle), 0.11437 (laue Quelle), 0.10616 (Agathenquelle), 0.04994 (Sprudel Holteipark). R. WOX (*Z. öffentl. Chem.* **17**, 181; *C.-B.* **1911** II, 297).

Zu S. 103, Z. 28 v. o. — Im „Sugar Sand“ (erhalten beim Eindampfen des Saftes des Zuckerahorns) 7.74%  $SiO_2$ . W. H. WARREN (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1205; *C.-B.* **1911** II, 1118). — In der Asche von Bananen aus Surinam wurden gef. (in % der Asche): bei reifen getrockneten 2.19 bzw. 4.08 bzw. 0.73, bei unreifen getrockneten 2.19 bzw. 4.93, in Schalen aus unreifen Bananen 4.56, aus reifen 5.44%  $SiO_2$ . R. REICH (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **22**, 208; *C.-B.* **1911** II, 1167). — Im Buschsatz (durch Auslaugen der Asche von *Cyperus Haspan* L. gewonnen) 0.25%  $SiO_2$ . W. LENZ (*Ber. d. Pharm. Ges.* **21**, 270; *C.-B.* **1911** II, 97).

Zu S. 103, Z. 20 v. u. — Es enthalten konstant  $SiO_2$  die tierischen Haare, F. KALL nach MALY (*J. B.* **1900**, 512); die Pankreas. A. J. KUNKEL nach MALY (*J. B.* **1898**, 438) [zitiert von C. CERNÝ (*Z. physiol. Chem.* **62**, 296; *C.-B.* **1909** II, 1671)].

Zu S. 103, Z. 15 v. u. — Das V. des  $SiO_2$  in dieser Substanz ist wahrscheinlich nur ein zufälliges [Erklärung im Original.] Ferner wurde  $SiO_2$  gef. im Vogelblut und in der Gänseleber. CERNÝ. — In 100 g bei 100° bis 110° getrockneter männlicher Bienen 0.034 g Silicium. F. ARONSSONH (*Compt. rend.* **152**, 1183; *C.-B.* **1911** II, 39). — In der Asche des Gespinstes von *Oeceticus platensis*. E. ABDERHALDEN u. B. LANDAU (*Z. physiol. Chem.* **71**, 443; *C.-B.* **1911** II, 564).

Zu S. 103, Z. 14 v. u. — Über die Strukturen und die durch Glühen usw. an den Nadeln der Kieselschwämme hervorgerufenen Vol.-Änderungen siehe O. BÜTSCHLI (*Ges. Wiss. Götting.* [2] **6**, (1908) Nr. 3; *C.-B.* **1910** I, 1379).

Zu S. 103, hinter Z. 9 v. u. — Warthon'sche Sulze (embryonales Bindegewebe des menschlichen Nabelstrangs) 0.598%  $SiO_2$ . SCHULZ.

Zu S. 103, Z. 6 v. u. — Der  $SiO_2$ -Gehalt der Warthon'schen Sulze beträgt nur 0.0284%. F. FRAUENBERGER (*Z. physiol. Chem.* **57**, 17; *C.-B.* **1908** II, 1520).

**C. Darstellung.** — Hierfür lies auf S. 103, Z. 2 v. u.:

**C. Bildung und Darstellung.**  $C^1$ . *Allgemeines.* — Zu S. 104, Schluß des ersten Absatzes. — Aus Eigentümlichkeiten bei der Ausdehnung des krist. Si [s. weiter unten] läßt sich auf das Vorhandensein einer *allotropen Modifikation* schließen, die bei 700° bis 1025° beständig ist und sich in Legierungen findet, die reicher an Si sind als der möglichen reichsten bestimmten Verb. entspricht. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 827).

Auf S. 104 lies hinter dem ersten Absatz:

C<sup>2</sup>. Im besonderen. I. *Amorphes Silicium*. a) *Aus Halogenverbindungen des Si*. — Zu S. 104, Z. 1 und 2 von Abschnitt I, a). — „durch Reduktion mit Metallen“ ist zu streichen.

Zu S. 104, Z. 18 v. u. — Das Verf. von HEMPEL u. v. HAASY ist zur Darst. größerer Mengen geeignet. Die Reinigung durch Schmelzen erfordert jedoch unbequem hohe Temp. Laugt man mit Säuren und W. aus (BERZELIUS und WÖHLER), so treten große Verluste ein.  $H_2SO_4$  oxydiert und verunreinigt mit S. Durch Kochen mit W. unter Rückfluß kann der Gehalt an Si von 96,7% auf 34,3% sinken. Selbst das W. der HFl oxydiert. [Vgl. a. S. 1245.] Dementsprechend enthält das nach dieser Methode dargestellte Si stets 3% bis 4%  $SiO_2$ . WILKE-DÖRFURT (*Wallach-Festschrift*, 671; *C.-B.* 1909 II, 1965).

Zu S. 105, Z. 1 v. o. — Beim Zusammenschmelzen von Na, Al und  $Na_2SiF_6$  erhält man einen Metallkönig, der beim Behandeln mit Säuren eine weniger reaktionsfähige Form des Si liefert; raucht man diese mit HFl ab, so resultiert die reaktionsfähige braune Si-Art. [Andere Eigenschaften des Prod. siehe weiter unten.] WILKE-DÖRFURT.

Zu S. 105, vor Abschnitt b). — Aus  $SiCl_4$  wird durch  $NaNH_2$  wenig über dem Schmp. des letzteren ein Teil des Si in elementarer Form abgeschieden. E. LAY (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb.*, *Dissert.*, München [Techn. Hochschule] 1910, 67). [Näheres s. später unter  $SiCl_4$ .]

c) *Aus  $SiO_2$  durch Alkali- und Erdalkalimetalle*. — Zu S. 105, Ende von Abschnitt c). — Mengt man fein gemahlene Quarz ( $SiO_2$ : Ca = 1 Mol.: 2 At. oder  $SiO_2$  im Überschuß) mit feinen Ca-Spänen innig, füllt nicht mehr als 3 g in ein schwer schmelzbares einseitig geschlossenes Glasrohr, pumpt die Luft möglichst weit aus und leitet die Entzündung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner ein, so entsteht unter heftiger Rk. ein dunkelgraues, sehr hartes und sprödes Prod., das nur sehr wenig Si enthält. A. BURGER (*Reduktion durch Ca*, *Dissert.*, Basel 1907, 21). [Näheres unter Si und Ca.]

e) *Aus  $SiO_2$  durch Reduktion mit Aluminium*. — Zu S. 106, Abschnitt e). — Über die Reduktion von  $SiO_2$  durch Al siehe WESTON u. ELLIS (*Elektrochem. Z.* 16, (1909) 101). [Näheres bei Reduktion des  $SiO_2$ .]

Auf S. 106 ist hinter Z. 3 v. u. einzufügen:

h) *Auf andere Weise*. — 1. Aus Glas wird bei Einw. von Kanalstrahlen durch den Anprall des zerstäubten Al Silicium abgeschieden. V. KOHL-SCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* 17, 393; *C.-B.* 1911 II, 66). — 2. Aus SiS durch Hydrolyse. L. CAMBI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 20 I, 440; *C.-B.* 1911 II, 264).

II. *Kristallisiertes Silicium*. a) *Darstellung mittels Aluminium*. — Zu S. 107, Z. 4 v. u. — Man reinigt Si durch Umkristallisieren aus geschm. Al und Behandeln mit HFl,  $K_2S_2O_7$  und h. reiner  $H_2SO_4$ . W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 24, 130; *C.-B.* 1907 II, 1480).

Zu S. 108, Z. 7 v. o. — Über die Reinigung des nach VIGOUROUX erhaltenen Rohsiliciums vgl. die sehr ausführlichen Angaben bei WEISS u. ENGELHARDT. Die basischen Aluminiumsilikate sind als Flußmittel bei der Reduktion von  $SiO_2$  geeignet. Aus ihnen läßt sich durch Verschmelzen mit Al oder Kohle Si besonders leicht in größeren Mengen darstellen. Die Reduktion gelingt bis auf eine Endschlacke der Zus.:  $6Al_2O_3, SiO_2$  bis  $7Al_2O_3, SiO_2$ , die nicht mehr  $SiO_2$  als Bauxit enthält. Verss., die Schlacke dünnflüssiger zu machen, hatten nur mit Kryolith Erfolg. GRÖPPEL (*Metall.* 7, 59; *C.-B.* 1910 I, 993). Als Flußmittel dient Kryolith oder Feldspath. O. P. WATTS (*Bull. Univ. Wisconsin* Nr. 145, (1906); *C.-B.* 1908 I, 598).

Zu S. 108, Z. 13 v. o. — Man erhält einen König äußerst leicht mit kompaktem Al, mit sehr fein verteiltem, nach VIGOUROUX, äußerst schwierig. Ausbeute 95% bis 117% der Theorie, eine Folge der Reduktion des stark sauren Tiegelmaterials. WEISS u. ENGELHARDT (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 38). Eine B. von Aluminiumsilicid ist bei der WÖHLER-VIGOUROUX'schen Darst. von krist. Si aus  $K_2SiF_6$  und Al nicht

anzunehmen, da das vollkommen (mit konz. HCl, h. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zweimal mit h. HFl, nochmals mit konz. HCl, schließlich mit W.) gereinigte Si nur 0.1887% Al, der König (5.0814 g) 3.6489 g Si, 0.0170 g SiO<sub>2</sub> (aus dem hessischen Tiegel), 0.1277 g Fe und 1.2878 g Al enthält. Der geringe Gehalt an SiO<sub>2</sub> ist ohne Bedeutung. KIESER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1161; *C.-B.* **1909** I, 127).

d) *Durch Reduktion mit Kohlenstoff.* — Zu S. 109, Z. 9 von Abschnitt II, d). — Natriumsilikat ist wegen seiner geringen D. mehr zu empfehlen als SiO<sub>2</sub>, Glas, Calciumsilikat. Allgemein ergeben sich bei der Reduktion mit C Schwierigkeiten durch die hohe Reduktionstemp., bei der Si verdampft, durch die ähnliche D. von Si und Schlacke, wegen der das Si in der Schlacke verteilt bleibt, und durch die Zerbrechlichkeit des Si beim Entfernen aus der Schlacke. WATTS.

Zu S. 109, Z. 19 des Abschnitts II, d). — Von der Firma DE HAËN geliefertes durch Elektrolyse von SiO<sub>2</sub> mit Kohlenelektroden bei etwa 3600° (vermutlich Reduktion im Lichtbogen) dargestelltes metallisches Si zeigt mkr. untersucht die pseudo-hexagonale Struktur des reinen Si, enthält nur wenig SiO<sub>2</sub> (0.1%) und kaum nachweisbar Kohle (< 0.01%). J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Physikal. Z.* **9**, (1908) 348; *Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 183). Darst. des Si durch Reduktion im elektrischen Ofen: F. J. TONE (*Am. P.* 921 183 (1909); *Eng. Min. J.* **88**, (1909) 313).

*Hinter Abschnitt II, d) ist auf S. 109 einzufügen:*

d<sup>1</sup>) *Durch Reduktion mit Siliciumkarbid.* — So aus SiO<sub>2</sub>, den Silikaten des Na und Ca und aus Glas zu erhalten. WATTS.

**D. Physikalische Eigenschaften. I. Amorphes Silicium.** — Zu S. 110, Z. 1 von Abschnitt D, I. — Es gibt zwei Arten, das aktive von BERZELIUS und das weniger reaktionsfähige von VIGOUROUX. Daß die Aktivität der ersten Modifikation auf der Feinpulvrigkeit des Materials beruhe (WILKE-DÖRFURT) wird bezweifelt. Die einzelnen Prodd. sind nicht als allotrope Modifikationen, sondern als Gemische anzusehen. Die weniger stabilen Formen haben beim Erwärmen die Neigung, in die stabilen überzugehen. Die aktiven Formen zeigen einen Gehalt an Hydriden und Oxyden des Siliciums. CAMBI.

Zu S. 110, Schluß des Abschnitts I. — Die Best. der D. scheiterte, weil das [nach Nachtrag zu S. 105, Z. 1 v. o. dargestellte] staublockere Pulver von keiner Fl. völlig benetzt wurde. WILKE-DÖRFURT. — D. des nach (2) unter C<sup>2</sup>, g) erhaltenen 2.08. Beim Erwärmen auf 900° steigt sie, und die Eigenschaften nähern sich denen des Prod. von VIGOUROUX. — D. 2.35. Spezifische magnetische Suszeptibilität von pulvrigem amorphem, 0.085% Fe enthaltendem Si — 0.143; sie bleibt bei Temp.-Erhöhung unverändert. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1044, 1062). — Si, als Pulver zu Pastillen gepreßt, gibt bei Zimmer-Temp. mit ebensolchem bei der Temp. des sd. W. metallisch verbunden, einen negativen thermoelektrischen Strom. A. ILIEFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 220; *C.-B.* **1908** II, 1407).

**II. Kristallisiertes und graphitartiges Silicium.** — Zu S. 110, Z. 5. v. u. — Vermutliche Isomorphie mit Ti und Zr: KÖNIGSBERGER (*C.-B. Miner.* **1908**, 565; *C.-B.* **1908** II, 1401).

*Spez. Gew.* — Zu S. 111, Z. 2 v. o. — 2.39. HONDA. Für 2 Proben von sorgfältig gereinigtem nach VIGOUROUX dargestellten Si wurde unter Benutzung von CCl<sub>4</sub> als Pyknometer-Fl. [vgl. das Verhalten gegen W., S. 1245] gef. D. 2.3013 (Mittel aus 5 Best.) bzw. 2.3454 (Mittel aus 6 Best.). Der erste Wert bezieht sich auf reineres Si und erscheint als der richtigere. WEISS u. ENGELHARDT.

*Auf S. 111 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:*

*Zusammendrückbarkeit.* — Mittlere Änderung der Vol. durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 und 5 × 98.7 Atm. 0.16. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1143). Vgl. a. E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **26**, 393; *C.-B.* **1908** II, 380).

*Linearer Ausdehnungskoeffizient.* — Zu S. 111, Z. 7 v. o. — Im Mittel (für geschm. Si) zwischen  $1000^{\circ}$  und  $15^{\circ}$   $\alpha = 0.000\,00468$ . Er ist recht konstant zwischen  $200^{\circ}$  und  $700^{\circ}$ , wächst dann schnell bis  $805^{\circ}$ , nimmt bis  $835^{\circ}$  den alten Wert an, wächst hierauf wieder, aber schwächer, bis  $900^{\circ}$ , wird kleiner und negativ, wächst wieder positiv bis  $1000^{\circ}$ , aber noch schwächer bis  $1025^{\circ}$ , worauf er schnell zunimmt und seinem ursprünglichen Wert zustrebt. Im einzelnen:

Zwischen	$607^{\circ}$ u. $700^{\circ}$	$700^{\circ}$ u. $805^{\circ}$	$805^{\circ}$ u. $835^{\circ}$	$835^{\circ}$ u. $900^{\circ}$	$900^{\circ}$ u. $970^{\circ}$
$\frac{da}{dt} \times 10^4$	5.05	10.47	4.30	2.30	-0.85
Zwischen	$970^{\circ}$ u. $1000^{\circ}$	$1000^{\circ}$ u. $1025^{\circ}$	$1025^{\circ}$ u. $1055^{\circ}$		
$\frac{da}{dt} \times 10^4$	2.66	2.80	3.31		

BARADUC-MULLER (a. a. O., 774).

*Spezifische Wärme.* — Statt dessen lies im letzten Absatz auf S. 111:

*Andere thermische Eigenschaften.* — Zu S. 112, 2. Absatz. — Wahre spez. Wärme bei  $0^{\circ}$ : 0.1597; wahre Atomwärme bei  $0^{\circ}$ : 4.54. SCHIMPF (Z. physik. Chem. 71, 257; C.-B. 1910 I, 1211). Spez. Wärme 0.118, Atomwärme 3.34, RICHARDS u. JACKSON (Z. physik. Chem. 70, II. Arrhenius-Festband, 414; C.-B. 1910 I, 1328); spez. Wärme zwischen  $-185^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  0.1234. P. NORDMEYER u. A. L. BERNOULLI (Ber. d. physik. Ges. 5, 175; C.-B. 1907 II, 10). Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, At.-Vol. und At.-Wärme (allgemeines Gesetz): GRÜNEISEN (Ann. Phys. [4] 26, 393; C.-B. 1908 II, 379).

Auf S. 112 ist vor „Elektrische Leitfähigkeit“ einzufügen:

Wärmeleitfähigkeit:  $0.20 \lambda$  cal./cm, sec. grad. J. KÖNIGSBERGER u. J. WEISS (Ann. Phys. [4] 35, (1911) 16).

*Magnetisches Verhalten.* — Magnetische spez. Suszeptibilität von krist.  $0.2\%$  Fe enthaltendem Si  $-0.123$ . Sie bleibt bei Temp.-Erhöhung unverändert. HONDA.

*Elektrische Leitfähigkeit.* — Statt dessen lies im dritten Absatz auf S. 112:

*Elektrische Eigenschaften.* — Zum Schluß des dritten Absatzes auf S. 112. — Elektrische Leitfähigkeit des metallischen Si bei Temp. von  $-200^{\circ}$  bis  $+200^{\circ}$  [Kurve im Original. Zahlenangaben fehlen]: J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (Physik. Z. 9, 347; C.-B. 1908 II, 5). Elektrische Leitfähigkeit (abs. Widerstand auf 1 ccm) bei verschiedenen Temp. (die Werte sind wohl um  $10\%$  bis  $20\%$  zu hoch, die Umwandlungen ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Si) sind sämtlich reversibel und verlaufen ziemlich schnell, Polarisation ist nicht vorhanden) nach J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (Ann. Phys. [4] 32, (1910) 191) [ber. Zahlen im Original]:

$t^{\circ}$	-189	-116	-72	-30	+15	+73	+97	+129	178	210	217
W	0.290	0.185	0.144	0.113	0.0895	0.0660	0.0595	0.0500	0.0415	0.0390	0.0385
	$\alpha$ -Si										
$t^{\circ}$	210	242	327	355	415	435	440	503	545	695	835
W	0.162	0.156	0.110	0.102	0.087	0.085	0.100	0.083	0.068	0.039	0.022
	$\beta$ -Si						$\gamma$ -Si				

Die elektrische Leitfähigkeit des Si ist eine Ausnahme von der Regel, daß die bei höherer Temp. stabile Modifikation kleineren Widerstand hat. KÖNIGSBERGER u. SCHILLING. Bei  $30^{\circ}$  in abs. Einheiten  $\sigma \times 10^{-9} = 12.5$ . KOENIGSBERGER u. WEISS. Geschm. Si zeigt bei gewöhnlicher Temp. fast keine Änderung des Widerstandes nach Erhitzung oder Abkühlung. Bis Rotglut

nimmt der Widerstand nicht wesentlich zu; über Rotglut steigt er mit der Temp. im positiven Sinne bis zum Schmp. des Ag, worauf eine schnelle Widerstandsverminderung bei weiterem Erhitzen folgt. [S. a. unter Verwendung.] E. THOMSON (*El. World* 1910 I, 409; *Elektrochem. Z.* 17, (1910) 78).

Thermokraft gegen Cu  $-478 \times 10^{-6}$  Volt auf  $1^{\circ}$ . [Thomsoneffekt a. a. O., 8.] KOENIGSBERGER u. WEISS (a. a. O., 16).

*Optisches Verhalten.* — Zum entsprechenden Abschnitt auf S. 112. — Brechungsindex:  $n = 3.87$ , Absorptionskoeffizient:  $nk_2 = 0.47$ , Reflexionsvermögen:  $R = 35.7\%$ . H. v. WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* 12, 105; *C.-B.* 1910 I, 1098). Das Reflexionsvermögen für poliertes Si [Kurve für 2 Proben im Original] ist groß im sichtbaren (blauen) Spektrum und fällt rasch zu einem gleichmäßig bleibenden Wert von  $28\%$  bzw.  $24\%$  (wegen Porosität trat diffuse Reflexion auf) von  $1 \mu$  im Infraroten ab. W. W. COBLENTZ (*J. Franklin Inst.* 170, (1910) 188).

*Spektrum.* — Zum entsprechenden Abschnitt auf S. 112. — Ultraviolettes Spektrum: Linien- bzw. Bandenmessungen im Funken- und Flammenspektrum mit Angabe der erhaltenen Zahlen und Intensitäten: GRAMONT u. WATTEVILLE (*Compt. rend.* 147, 239; *C.-B.* 1908 II, 1233). Empfindlichkeit des Si-Spektrums in Lsgg. von Natriumsilikat: noch für eine Verd. von 1:10000 wurde die Gruppe der 6 Linien von 2578.6 bis 2507.0 und die Linie 2881.7 wahrgenommen. W. N. HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* 68, (1901) 109). Die Linien des Si, die am längsten bestehen bleiben (bei abnehmender Menge des Si), sind 2881.7, 2528.6, 2516.2. A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 146, (1908) 1262). Anoden- und Kathodenspektrum von  $\text{SiCl}_4$ , untersucht bei Entladung durch  $\text{SiCl}_4$ -Dämpfe in Vakuumröhren mit einem Al-Blech als Anode und Kathode: G. STEAD (*Proc. Roy. Soc.* [A] 85, 393; *C.-B.* 1911 II, 1099). [Spektrum des  $\text{SiFl}_4$  im Geislerrohr unter Si und Fl.]

**E. Chemisches Verhalten.** — Zu S. 112, Z. 6 v. u. — Erklärung verschiedener in der Literatur vorhandener Widersprüche bei WILKE-DÖRFURT.

I. *Amorphes Silicium.* — Zu S. 114, Z. 17 v. o. — Das, wie oben [Nachtrag zu S. 105, Z. 1 v. o.] dargestellte, braune staubfreie Pulver reagiert mit konz.  $\text{HNO}_3$  unter Feuererscheinung, Entweichen von Stickoxyden und B. eines unl. weißen Stoffs, der mit  $\text{NaOH}$  reichlich  $\text{NH}_3$  entwickelt (Nitrid?). Geht durch Erhitzen in eine sehr viel trägere Form über, die mit  $\text{HNO}_3$  nicht reagiert. Diese mit Hilfe von Al zunächst erhaltene blaugraue Si-Art reagiert weder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch mit  $\text{HNO}_3$ , nur schwach mit W. Trocknet man das Präparat in H oder  $\text{CO}_2$ , so bewirkt der W.-Gehalt teilweise Oxydation. Bei den Verss. von MOISSAN u. SIEMENS (*Ber.* 37, (1904) 2540) dürfte reaktionsfähiges und krist. Si vorgelegen haben. Zur Erklärung von Widersprüchen mit VIGOUROUX nimmt man zweckmäßig nicht verschiedene Modifikationen des Si an, sondern verschieden feine Verteilung ein und derselben Art. Von einer amorphen Modifikation kann erst die Rede sein, wenn es gelingt, diese Form durch Unterkühlen geschm. Si in kompakter M. zu gewinnen. Ein weiterer Grund für die Annahme nur einer Form in verschieden feiner Verteilung ist die Existenz der blaugrauen Art, die in Farbe und Verhalten zwischen kristallisiertem und reaktionsfähigem Si steht. WILKE-DÖRFURT.

Zu S. 114, Z. 15 v. u. — W. oxydiert beim Kochen (unter Rückfluß und Durchleiten von  $\text{CO}_2$ ) weitgehend; selbst wss. HFl wirkt oxydierend.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert teilweise zu  $\text{SiO}_2$  unter Abscheidung von Schwefel. WILKE-DÖRFURT. Natriumformiat (d. h. der daraus beim Erhitzen naszierende H) reagiert nicht. VOURNASOS (*Compt. rend.* 150, 464; *C.-B.* 1910 I, 1416).

II. *Kristallisiertes Silicium.* — Zu S. 115, Z. 8 v. o. — Zers. W. schon bei gewöhnlicher Temp. stark. Vielleicht wegen seiner feinen Verteilung. WEISS u. ENGELHARDT.

Zu S. 115, Z. 10 des dritten Absatzes. — Beim Erhitzen mit  $\text{KHSO}_4$  (zur Entfernung beigemengter Spuren Al) wird dieses oberhalb Dunkelrotglut reduziert. Es tritt unter Entw. saurer Dämpfe heftige Rk. auf, welche zu gelben, etwas zerfließlichen Kristallen von Kaliumsulfid und einer dunklen Substanz führt, die den größten Teil des Si und Al enthält. Will man die Abtrennung des Al auf diesem Wege ausführen, so muß man unter Rotglut arbeiten. VIGOUROUX u. DUCELLIEZ (*Bull. soc. chim.* [4] 5, 868; C.-B. 1909 II, 1966).

Zu S. 115, Z. 10 v. u. — Beim Erhitzen in N (sorgfältig gereinigt, vor allem frei von O) im Porzellanrohr [ausführliche Angaben über die Apparatur im Original] entsteht bei  $1220^\circ$  bis  $1320^\circ$  bzw.  $1240^\circ$  bis  $1300^\circ$  Nitrid. Die Temp. wurden jeweils  $\frac{1}{2}$  Stunde konstant erhalten. Bei  $1120^\circ$  bleibt Si der Hauptsache nach unverändert. Am Rande der Substanz bildet sich in geringer Menge ein Sublimat eines weißen filzigen Körpers, der bei 400-facher Vergrößerung Kristalle nicht erkennen läßt. Auch bei  $1220^\circ$  ist die Hauptmenge des Si noch unverändert. Das schon beobachtete weiße Sublimat ist verstärkt. Bei 200-facher Vergrößerung lange weiße gewundene Fasern, die aus einer filzigen Grundmasse hervowachsen; beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd keine Entw. von  $\text{NH}_3$ . Auch bei  $1320^\circ$  hauptsächlich unverändertes Si, doch heller gefärbt; u. Mk. vollständig von weißen, schneeflockenartigen, amorphen Aggregaten durchsetzt. Ferner kurze Kristallnadeln, bei 100-facher Vergrößerung, besonders im auffallenden Licht, eben erkennbar. Das etwas zusammengefrittete Si ist mit einer bläulich-weißen M. überzogen, die beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$   $\text{NH}_3$  entwickelt. Bei 400-facher Vergrößerung filziges Aggregat und feine Nadeln. Auch das früher beschriebene weiße Sublimat tritt auf. Bei  $1420^\circ$  ist mit bloßem Auge kein unverändertes Si mehr erkennbar. Anscheinend homogenes weißes Prod. In einigen Stellen zarter himmelblauer, an anderen schmutzig grüner Anflug. U. Mk. noch von unverändertem Si durchsetzt. In der Hauptmenge flockige, dendritische, moosartige, amorphe Gebilde und bei 180-facher Vergrößerung gut erkennbare Kristallnadeln, die an der Oberfläche der Substanz zu seidenglänzenden Fäden verlängert sind. Auch das weiße Sublimat tritt wieder auf. Es absorbierte je 1 g Si:

bei $t^\circ$	g N	bei $t^\circ$	g N	bei $t^\circ$	g N
1300	0.0001	1240	0.0001	1295	0.0001
1310	0.0002	1250	0.0005	1300	0.0001
1320	0.0006	1260	0.0014	1310	0.0002
1325	0.0013	1270	0.0018	1320	0.0014
1330	0.0013	1280	0.0019	1400	0.0049
1340	0.0015	1290	0.0019	1480	0.0061
1380	0.0020	1320	0.0023		
1400	0.0020	1340	0.0035		
1410	0.0022	1360	0.0039		
1420	0.0036	1380	0.0045		
		1400	0.0049		

Beginn der Absorption bei  $1310^\circ$ ;  $1300^\circ$ ;  $1240^\circ$ ;  $1270^\circ$ ;  $1295^\circ$ ;  $1310^\circ$ . Die Rk.-Temp. ist also bei der B.-Temp. verhältnismäßig gering und steigt mit wachsender Temp. schnell an. Es läßt sich mit Sicherheit voraussehen, daß bei wesentlich höheren Temp. eine sehr viel schnellere B. von Nitrid erfolgen würde. Mit elektrischen Öfen angestellte Verss. lieferten allerdings fast nur negative Ergebnisse, was aber der mangelhaften Apparatur zuzuschreiben ist. Im Moissan-Ofen wurden hauptsächlich weiße und braune Sublimat erhalten, die frei von Nitrid und Cyan waren; ebenso Einw. des N auf ein Gemenge von  $\text{SiO}_2$  und C. Beim Erhitzen eines Kohle-Quarzgemisches im elektrischen Lichtbogen [Apparatur im Original] entstanden Prodd., die mit Alkalihydroxyd wenigstens etwas  $\text{NH}_3$  entwickelten. [Besondere Beachtung verdienen die von A. LESMÜLLER aufgenommenen Mikrophotogramme der Prodd. im Original. Weitere Mitteilungen bei  $\text{Si}_2\text{N}_3$ ,  $\text{SiN}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .] L. WEISS u. TH. ENGELHARDT (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 38).

Zu S. 116, Z. 15 v. o. — Einfluß des Si auf reines Gußeisen: HAGUE u. TURNER (*J. Iron Steel Inst.* 1910; *Metall.* 8, (1911) 118; C.-B. 1911 I, 1330). Einfluß von Si auf die maximale Löslichkeit von Eisenkarbid in  $\gamma$ -Eisen: SCHOLS (*Metall.* 7, 644; C.-B. 1910 II, 1959). [Vgl. a. S. 118, erster Absatz].

**F. Atomgewicht, Wertigkeit, Stellung im periodischen System, Verbindungsformen.** — Zu S. 116, Z. 17 v. u. — At.-Gew. für das Jahr 1911 28.3. INTERN. ATOMGEW.-KOMMISSION.

Zu S. 116, Z. 7 v. u. — Das Fehlen von Isomorphie zwischen Si und Si-C-Verbb. und die Ähnlichkeit der morphotropischen Wrkg. des Si mit der zweiwertiger Elemente führen BALOW u. POPE (*J. Chem. Soc.* **93**, 1554; *C.-B.* **1908** II, 1146) zu der Annahme, daß C allein fundamental vierwertig sei, während dem Si fundamentale Zweiwertigkeit zukomme. Diese morphotropische Verschiedenheit wird durch Unterss. bestätigt, die, um möglichst sicher zu kristallographisch vergleichbaren Resultaten zu kommen, an Tribenzyl- und Triphenylderivaten des Silicols und Carbinols vorgenommen wurden, da diese nach TSCHERMAK (*Miner. Mitt.* **22**, 393; *C.-B.* **1903** II, 1200) eine trigonale Symmetrie-Achse haben sollen. JERUSALEM (*J. Chem. Soc.* **97**, (1910) 2190; *C.-B.* **1911** I, 136).

**G. Verwendung des Siliciums und der Siliciumverbindungen.** — In die entsprechenden Abschnitte ist auf S. 118 bis 120 einzufügen. — a) *Elementares Silicium.* — Zur Reduktion von Oxyden des Ti, Cr, W, Mo. NEUMANN (*St. u. Eisen* **28**, 356; *Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1501, 1669). Reines Si kann Al bei den „Thermit-Rkk.“ im allgemeinen nicht vertreten, nur in einem Gemisch mit CuO und PbO reagiert es vollständig, jedoch erheblich langsamer als der gewöhnliche Thermit. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **14**, 558; *C.-B.* **1908** II, 1234). Zementierung der Siliciumstähle: GRENET (*Compt. rend.* **150**, 921; *C.-B.* **1910** I, 1995). [S. a. bei Fe in ds. Handb.]. Widerstandsmaterial für automatische Motoranlasser und Ausschalter für Hg-Dampf-Lampen. E. THOMSON (*Il. World* **1910** I, 409; *Elektrochem. Z.* **17**, (1910/11) 78).

a<sup>1</sup>) *Kolloides.* — Überführung in den kolloiden Zustand nach KUŽEL vgl. bei Titan [S. 1210]. Peptisation des koagulierten kolloiden Si und Verwendung des Prod. zu Glühfäden oder Geschossen wie bei Wolfram.

b) *Siliciumlegierungen.* — Si-Legierungen zu Glühfäden: KUŽEL (*D. R.-P.* 199961 (1906); *C.-B.* **1908** II, 361; *D. R.-P.* 204496 (1907); *C.-B.* **1909** I, 238). Hochprozentiges Ferrosilicium widersteht praktisch außer HFL jedem Säureangriff und dürfte einen guten Ersatz des Pt für Abdampfschalen bilden; doch ist es vorläufig noch zu spröde und zu leicht zerbrechlich. LISSNER (*Österr. Chem. Ztg.* [2] **13**, 14; *C.-B.* **1910** I, 694). [S. a. unter Fe und Si in ds. Handb.]. — Metallsilicide oder -silicokarbid sind geeignet zur Herst. von Schleifsteinen, beim Gießen von Stahl, Frischen von Gußstahl, sind Herstellung widerstandsfähiger Stahlsorten für metallurgische und chemische Zwecke. L. E. MULLER u. L. H. BARADUC (*D. R.-P.* 210216 (1906); *C.-B.* **1909** II, 158).

c) *Siliciummonoxyd.* — Als Schleifmittel zum Pulvern von Metallen. HERRMANN (*Elektrochem. Z.* **17**, 190, 220, 250, 279; *C.-B.* **1911** I, 1405). Als Farbstoff; zur Herst. von Schleifträgern, namentlich zum Polieren von Metallen. H. N. POTTER (*D. R.-P.* 189833 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1952).

d) *Siliciumdioxyd.* — Standardlängenmaß aus geschm. Quarz. G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, 430; *C.-B.* **1911** II, 1189). Darst. von reinem SiO<sub>2</sub> zur Herstellung von säure- und feuerfesten Körpern. SCHLOSSBERG (*D. R.-P.* 216514 (1908); *C.-B.* **1910** I, 71). Verf. zum Zusammenschmelzen von durchsichtigen und undurchsichtigen Quarzglaskörpern. SIEBERT u. KÜHN (*D. R.-P.* 237817 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1085). Natürliche fein verteilte Kieselsäure zur Erzeugung brauchbarer Backsteine. PARR, ERNEST u. WILLIAMS (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 692; *C.-B.* **1910** I, 1300).

f) *Silikate.* β) *Erdalkali- und Erdsilikate.* — Synthese von Glasurmasse, Glas und anderen komplexen Silikaten. COBB (*J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 69, 250, 335, 399; *C.-B.* **1910** I, 2142). Fortschritte in der Zus. der Emaillegasuren. EYER (*Chem. Ztg.* **32**, 516; *C.-B.* **1908** II, 208). Zu Zement. ZULKOWSKI (*St. u. Eisen* **28**, 690; *C.-B.* **1908** II, 107). Durch Elektrolyse wss. Lsgg. gewonnene Si enthaltende wl. Salze oder salzartige Verbb. der Schwermetalle für Gläser, Glasflüsse, Glasuren, Farbstoffe. HUICK (*D. R.-P.* 229249 (1908); *C.-B.* **1911** I, 108). Verarbeitung der Feldspatgesteine auf K-Verbb. CUSHMAN u. HUBBARD (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 779; *C.-B.* **1908** II, 208).

g) *Carborundum.* — Für elektrische Heizkörper. BÖLLING (*D. R.-P.* 204123 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1792). Als Heiz- und Leuchtkörper. PARKER-CLARK ELECTRIC Co. (*D. R.-P.* 221893 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1907).

h<sup>1</sup>) *Silundum.* — Material für einen kleinen elektrischen Ofen für Demonstrationszwecke. RUPP u. ROTTER (*Z. physik.-chem. Unterr.* **23**, 172; *C.-B.* **1910** II, 430).

i) *Silicofluorwasserstoffsäure*. — Diese (oder i. Silicofluoride) zur Abscheidung und Trennung des Th von den Cerit- und Yttererden. ROSENHEIM, MEYER u. KOPPEL (*D. R.-P.* 214 886 (1908); *C.-B.* 1909 II, 1603). [S. a. ds. Handb. VI.] Zur Darst. i. Stärke. FARBEN-FABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. (*D. R.-P.* 214 224 (1908); *C.-B.* 1909 II, 1399). Zur Reinigung von Zuckersäften und Abläufen. Soc. CIVILE DES BREVETS DU DOCTEUR ALBERT SCHOONJANS (*D. R.-P.* 213 126 (1907); *C.-B.* 1909 II, 1028). Zur Reinigung von Rübensäften. CECH (*Österr.-ung. Z. Zucker-Ind.* 37, 609; *C.-B.* 1909 I, 109). Chromatophilie natürlicher und künstlicher Silikate. HUNDESHAGEN (*Z. angew. Chem.* 21, (1908) 2405, 2454; *C.-B.* 1909 I, 463).

#### H. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Siliciums. IV. Trennung.

c) *Trennung des Siliciumdioxyds von . . . . .* — In diesen Abschnitt auf S. 121 ist entsprechend einzufügen:

Von Kohlenstoff: E. BRITZKE (*Chem. Ztg.* 33, 1098; *C.-B.* 1909 II, 1821).

Von Wolfraumsäure: E. DEFACQZ (*Compt. rend.* 146, 1319; *Bull. soc. chim.* [4] 3, 892; *C.-B.* 1908 II, 445). P. NICOLARDOT (*Compt. rend.* 147, 795; *C.-B.* 1908 II, 2037).

Von Tantal und Niob: W. E. VON JOHN (*Chem. N.* 100, 154; *C.-B.* 1909 II, 2040). [S. a. ds. Handb. VI.]

V. *Spezielle Untersuchungsmethoden.* a) *Bestimmung des Siliciums.* — Hierfür lies auf Z. 1 im dritten Absatz auf S. 122. — *Bestimmung des Siliciums in Metallen und Siliciden. In elementaren Silicium:*

Zu S. 122, Abschnitt V, a). — *Im Eisen, Stahl, Ferrosilicium, Siliciumspiegel:* In hochprozentigem Ferrosilicium. PREUSS (*Z. angew. Chem.* 23, 301; *St. u. Eisen* 30, 459; *C.-B.* 1910 I, 1182; 1550). NEUMANN (*Z. angew. Chem.* 23, 690; *C.-B.* 1910 I, 1850). In graphitreichen Sorten von Roheisen. C. REICHARD (*Pharm. C.-H.* 52, 939; *C.-B.* 1911 II, 1178). In Stahl. ZINBERG (*St. u. Eisen* 28, (1908) 1819; *C.-B.* 1909 I, 318). LEHALLEUR (*Monit. scient.* [4] 23, I, 263; *C.-B.* 1909 I, 1505). In Si-reichen Ferrotitanlegierungen. W. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* 24, 877; *C.-B.* 1911 II, 303). In V und Mo und deren Eisenlegierungen. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* 24, 635; *C.-B.* 1911 I, 1527).

*Im technischen Silicium, Carborundum und Siloxikon:* Analyse des technischen Si. WEISS u. ENGELHARDT (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 38). Best. im Carborundum. PARR (*J. Am. Chem. Soc.* 30, 764; *C.-B.* 1908 II, 198). Best. von Carborundum in Kokstieglerscherven. WADOWISZEWSKI (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1209; *C.-B.* 1911 I, 96).

b) *Untersuchung der Silikate.* — Zu S. 123, hinter den Schluß des ersten Absatzes und dann entsprechend:

Mikrochemische Unters. CANAVAL (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 460; *C.-B.* 1911 I, 756).

Fehlerquellen bei der Best. des Wassergehalts der Zeolithe. THUGUTT (*C.-B. Miner.* 1909, 677; *C.-B.* 1910 I, 200).

Alkali-Best. in Silikaten nach der Methode von J. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 1, (1871) 269; DÖRING (*Z. anal. Chem.* 49, 158; *C.-B.* 1910 I, 1550). STARCK (*Z. anal. Chem.* 48, 415; *C.-B.* 1909 II, 750). AUTENRIETH (*C.-B. Miner.* 1908, 513; *C.-B.* 1908 II, 1125).

Titration des FeO in Silikaten. DITTRICH (*Ber.* 44, 990; *C.-B.* 1911 I, 1655). Titration des FeO und Best. der Borsäure. FROMME (*Miner. Mitt.* [2] 28, 329; *C.-B.* 1910 I, 201).

Analyse der Thone. BOLLENBACH (*Chem. Ind.* 31, 445; *C.-B.* 1908 II, 638). Best. von hydratischer Kieselsäure in Thonen. F. K. PENCE (*Trans. Am. Ceram. Soc.* 12, 40; *C.-B.* 1911 II, 160). Die technische Kontrolle der Kolloidsubstanz in Thonen; Best. des Gehalts an i. Salzen in Thonen. H. E. ASHLEY (*Trans. Am. Ceram. Soc.* 12, 768; *Sprechsaal* 44, 439; *C.-B.* 1911 II, 991).

Best. von SiO<sub>2</sub> in Portlandzement. REIBLING u. SALINGER (*Philippine J. Sc.* 3, 137; *C.-B.* 1908 II, 2038).

c) *Bestimmung des Siliciumdioxyds.* — In diesen Abschnitt ist auf S. 123 entsprechend einzufügen. — Abscheiden und Best. von SiO<sub>2</sub> in Mineralien durch CCl<sub>4</sub>-Dämpfe. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* 150, 221; *C.-B.* 1910 I, 990). [Vgl. a bei SiO<sub>2</sub> und Silikaten]. — Best. von gebundener SiO<sub>2</sub> im Zirkoniumsilikat. E. WEDEKIND (*Ber.* 44, 1753; *C.-B.* 1911 II, 513). — Best. im Acetylen. FRÄNKEL (*J. Gasbel.* 51, 431; *Z. Calciumcarbidgeb.* 12, Nr. 4; *C.-B.* 1908 II, 643). — Cl-Best. in kolloidem SiO<sub>2</sub>. ZSIGMONDY u. HEYER (*Z. anorg. Chem.* 68, 169; *C.-B.* 1910 II, 1522).

Auf S. 123 ist hinter d) einzufügen:

d<sup>1</sup>) In Siliciumnitriden: WEISS u. ENGELHARDT (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 38).

f) *Analyse von Silicofluorwasserstoffsäure und Siliciumfluorid.* — Zu S. 124, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Maßanalyse von Natriumsilicofluorid. GRÜNWALD (*Österr. Chem.-Ztg.* [2] **11**, 271; *C.-B.* 1908 II, 1644); DRAWE (*Chem.-Ztg.* **33**, 616; *C.-B.* 1909 II, 316); SCHUCHT (*Chem.-Ztg.* **33**, 641; *C.-B.* 1909 II, 474).

*Auf S. 124 ist vor Silicium und Wasserstoff einzufügen:*

**J. Metallsilicide.** *Allgemeines.* — 1. Aus Si und Metall. So bei K(?), Li, Mg, Be, Al, Cr, Mn, Sb, Sn, Ni, Co, Cu [s. ds. Handb. III, 1, 219, 225, 253, 260, 261, 699; III, 2, 387, 844; IV, 1, 372; V, 1, 147, 545, 1173]. — 2. Aus Si und elektrolytisch abgeschiedenem Metall. So bei Ba, Sr, Ca, Mg [ds. Handb. III, 1, 237, 240, 242, 253]. — 3. Aus Si und Metalloxyd. So bei Ca, Ti, Cr, W, Mo, V, Mn, Cu [ds. Handb. III, 1, 242, 309, 699, 853, 1035; III, 2, 176, 387; V, 1, 1173]. — 4. Aus Si und Metallhalogenid. So bei Ti [ds. Handb. III, 1, 309]. — 5. Aus Si und einer Metalllegierung. So bei Cr [ds. Handb. III, 1, 699]. — 6. Aus einem anderen Metallsilicid (meist des Cu) und dem Metall, dessen Silicid dargestellt werden soll. So bei W, Mo, Mn, Co, Cu (Eisensilicid) (ds. Handb. III, 1, 854, 1035; III, 2, 387; V, 1, 545, 1173]. — 7. Aus einem Tripelsilicid durch Säure. So bei As [ds. Handb. III, 2, 586]. — 8. Aus  $\text{SiO}_2$  und Metalloxyd durch C. So bei Ba, Sr, Al, Cr, Mn, Ni, Cu [ds. Handb. III, 1, 237, 240, 699; III, 2, 386; V, 1, 147, 1173]. — 9. Aus  $\text{SiO}_2$  und Metall, wie bei Ni [ds. Handb. V, 1, 147], oder Metalloxyd durch Al, meist aluminothermisch. So bei Ti, Cr, W, Mo, U, Mn, Cu [ds. Handb. III, 1, 309, 699, 854, 1035, 1193; III, 2, 387; V, 1, 1174]. — 10. Aus  $\text{SiO}_2$  und Metalloxyd durch  $\text{CaC}_2$ . So bei Mo [ds. Handb. III, 1, 1035]. — 11. Aus  $\text{SiO}_2$  und Metallhalogenid durch Reduktion (z. B. mit Na). So bei Mn [ds. Handb. III, 2, 386]. — 12. Aus Silikaten, die reduziert werden, und Metall. So bei Cu [ds. Handb. V, 1, 1174]. — 13. Aus  $\text{SiCl}_4$  und Metall. So bei Cr, Co, Cu [ds. Handb. III, 1, 699; V, 1, 545, 1174]. — 14. Aus Alkalisilicofluoriden, die bei Ggw. von Metall oder Metallhalogeniden reduziert werden. So bei Mg, Al, Mn, Cu [ds. Handb. III, 1, 253, 261; III, 2, 386; V, 1, 1174]. — 15. Aus Siliciumcarbid und Metalloxyd. Man erhält Legierungen  $\text{MSi}$  zwischen  $800^\circ$  und  $1370^\circ$ , zuweilen unter dem Schmp. der Silicide, aus 1 Mol. MO und 1 Mol.  $\text{SiC}$ , wobei bis 99% des Si ausgenutzt werden können. Höhere Oxyde müssen durch C, in gleichzeitiger Rk., in die niederen übergeführt werden. Legierungen  $\text{M}_2\text{Si}$  entstehen aus 2 Mol. MO und so viel C, daß ein Mol. MO zu Metall reduziert werden kann, weniger leicht als  $\text{MSi}$  und im allgemeinen unter schlechterer Ausnutzung des Si. Bei Oxyden solcher Metalle, wie Sn und Pb, die keine Silicide bilden können, werden Si und C oxydiert. Am leichtesten geben ein Silicid die Oxyde des Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu. Bei Cu werden höchstens 12% Si aufgenommen. Die Rk. bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist schwieriger als bei den anderen Oxyden und gibt immer als Nebenprod. Chromcarbid; der Gehalt an Si scheint ohne Einfluß zu sein auf den gleichzeitigen an C, unähnlich den Verhältnissen bei Fe; ist  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  stark eisenhaltig, so geht fast sämtliches Si an Fe, der größte Teil des C an Cr; der Gehalt an Si hängt hauptsächlich von dem Grade der Erhitzung ab. Bei anderen Metallen wie Cr bleibt sehr wenig C in der Legierung; so höchstens 0.05% beim Kupfersilicid, 0.29% beim Eisensilicid, 0.55% beim Nickelsilicid und 0.65% beim Mangansilicid. Bei etwa  $1700^\circ$  beginnt  $\text{CaO}$  auf  $\text{SiC}$  zu reagieren, während die Oxyde des Mg, Al, Ti, W, Mo noch nicht wirken. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 825). [Über Darst. der einzelnen Silicide nach diesem Verf. und ihre Eigenschaften siehe weiter unten und in den anderen Teilen dieses Handbuchs.] — HÖNIGSCHMIDT (*Österr. Chem.-Ztg.* [2] **12**, 5; *C.-B.* 1909 I, 902) bespricht Darst., Eigenschaften, Verwertung von Siliciden der verschiedenen Metallgruppen und ihr V. in metallurgischen Prodd.

## Silicium und Wasserstoff.

A. *Gasförmige Siliciumhydrate*. — So lies auf S. 124 und füge dann ein. —

a)  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . *Silicoäthan*. — Kondensiert man die durch Einw. von HCl auf Magnesiumsilicid entstehenden Gase in fl. Luft und erwärmt das fest gewordene Prod. wieder auf normale Temp., so erhält man ein Gas, das sich durch wiederholtes Abkühlen und Fraktionieren in reinen, nicht selbstentzündlichen  $\text{SiH}_4$  und ein an der Luft detonierendes Gas trennen läßt. Erneutes Fraktionieren des letzteren liefert Verb. A, a) und eine geringe Menge einer farblosen Fl. [vgl.  $\text{Si}_2\text{H}_4$ ]. — DD. 2.18. Kp. nahe bei  $-7^\circ$ . Das von MOISSAN u. SMILES [vgl. S. 126] beschriebene fl. Prod., DD. 2.37, Kp. etwa  $52^\circ$ , dürfte mit einem anderen fl. Hydrid verunreinigt gewesen sein. KOH liefert  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  unter Entw. von H nach  $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{SiO}_3 + 7\text{H}_2$ . Wenn es auch bisher nicht gelungen ist,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  nicht selbstentzündlich zu erhalten, so zeigten doch die verschiedenen Proben derartige Unterschiede beim Verbrennen, daß auf die Ggw. wechselnder Mengen selbstentzündlicher Verunreinigungen geschlossen werden darf. LEBEAU (*Compt. rend.* 148, 43; *Bull. soc. chim.* [4] 5, 89; *C.-B.* 1909 I, 623, 989).

b)  $\text{SiH}_4$ . *Siliciumwasserstoff*. a) *Bildung*. — Zu S. 124, Schluß von Abschnitt A, a). — 7. Durch Erhitzen eines äquimol. Gemisches von wasserfreiem Natriumformiat und amorphem Si im Graphitrohr auf  $1300^\circ$  oder besser durch Auflösen von 2 T. amorphem Si in 60 T. Al im hessischen Tiegel bei  $750^\circ$  und Hinzufügen von 20 T. frisch geschm. Natriumformiat. Es entweicht hauptsächlich H, aber auch selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff in wechselnden Mengen, die von der Schnelligkeit der Abkühlung abhängen. VOURNASOS (*Ber.* 43. 2272; *C.-B.* 1910 II, 1123).

B. *Flüssige Siliciumhydrate*. — Auf S. 126 ist vor der Formel auf Z. 1 des Abschnitts B. einzufügen:

a)  $\text{Si}_2\text{H}_4$  (?). *Silicoäthylen*. — Diese Zus. hat sehr wahrscheinlich das fl. Prod., das man beim Fraktionieren der aus Magnesiumsilicid und HCl entstandenen Siliciumwasserstoffe in geringer Menge gewinnt. [Vgl. bei  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (S. 1250)]. — Selbstentzündlich. Kp. oberhalb  $60^\circ$ . Verbrennt in Berührung mit O unter heftiger Explosion mit stark leuchtender Flamme. LEBEAU.

b)  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . *Siliciumwasserstoff*. — Nun folgen die Angaben unter B. auf S. 126 bis 127.

## Silicium und Sauerstoff.

Auf S. 127 lies statt I. *Siliciummonoxyd*:

I. *Siliciumsuboxyde*. A.  $\text{Si}_3\text{O}_2$ . — Analog dem von DIELS entdeckten  $\text{C}_3\text{O}_2$ . — Sind die grauschwarzen Blättchen, die bei der Zers. des Silicons [vgl. S. 130] in der Luftleere zurückbleiben und von WÖHLER (*Ann.* 127, (1863) 255) als ein Gemisch von  $\text{SiO}_2$  mit amorphem Si angesehen wurden. Der WÖHLERSCHEN Auffassung widerspricht die leichte Löslichkeit in HFl. [Widerlegung von Einwänden im Original]. — Cl und HCl wirken bei etwa  $400^\circ$  unter Erglügen ein. Es verflüchtigen sich erhebliche Mengen  $\text{SiCl}_4$  (und  $\text{FeCl}_3$ ) unter Hinterlassung von ganz weißem  $\text{SiO}_2$ . HÖNIGSCHMID (*Monatsh.* 30, 509; *C.-B.* 1909 II, 1308).

	Berechnet	HÖNIGSCHMID Gefunden				
$\text{SiO}_2$	52.0	42.6	40.3	42.3	44.4	
Si	72.77	72.6	72.7	72.5	72.7	73.2

Die zu niedrigen Werte für  $\text{SiO}_2$  können durch teilweise Verflüchtigung des Suboxyds [Aufschluß im Cl-Strom] in Form von Siliciumoxychlorid verursacht sein. HÖNIGSCHMID.

B.  $\text{SiO}$ . *Siliciummonoxyd*. — Nun folgen die Angaben unter Abschnitt I. auf S. 127 und folgende Ergänzungen. — Die Rk.-Masse bedeckt nur gerade den Erhitzungswiderstand, sodaß der mit inertem Gas erfüllte obere Teil des elektrischen Ofens frei bleibt und als Kondensations-Raum dienen kann. — Außerordentlich voluminöses braunes Pulver, zuweilen glasförmig. D. 2.24. Hart, die glasförmige Modifikation derart, daß sie Glas ritzt. Schlechtestes mineralischer Wärmeleiter. Wird leichter von Röntgenstrahlen durchdrungen als  $\text{SiO}_2$ . Verbrennt beim Erhitzen im O-Strom. Viel weniger l. in Hfl, leichter l. in Alkalihydroxyd-Lsg. als Siliciumdioxyd. H. N. POTTER (*D. R.-P.* 189833 (1905); *C.-B.* 1907 II, 1952).

C.  $\text{Si}_3\text{O}_4$ . — Bei der Zers. des Leucons in der Luftleere. — Scheinbar kristallinische Blättchen. Gelbbraun. Ll. in Hfl und KOH unter Entw. von H. — Gef. 55.0 u. 55.3% Si (ber. 57.4). HÖNIGSCHMID.

II. *Siliciumoxydhydride*. a) *Silicoameisensäureanhydrid*.  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ . — Zu S. 128, Ende des ersten Absatzes. — Man bringt kompaktes reines gelbes SiS in kleinen Stücken mit eisgekühltem luftfreien W. in H-Atm. zusammen, wäscht mit k. W., A. und Ae. Es bildet sich nach  $\text{SiS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiOOH} + \text{H}_2\text{S}$  Silicoameisensäure, die sich nachträglich anhydriert. L. CAMBI (*Atti dei Linc.* [5] 20 I, 434; *C.-B.* 1911 II, 263).

Zum dritten Absatz auf S. 128. — Spaltet sich in der Leere bei etwa 400° in H und in freies Si enthaltendes  $\text{SiO}_2$ . Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu  $\text{SiO}_2$ . Wirkt stark reduzierend. W. oxydiert bei gewöhnlicher Temp. unter Entw. von H. Alkalien greifen leicht an; schon  $\text{NH}_3$  verwandelt unter Entw. von H in  $\text{SiO}_2$ . CAMBI.

Zum vorletzten Absatz auf S. 128. — Gef. 1.86% H, 53.36 Si (ber. 1.88, 53.18). CAMBI.

E. *Silicone*. a)  $\text{H}_3\text{Si}_3\text{O}_2$ . — So lies auf S. 130 statt „ $\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_3$ “, der älteren Formel. Die Angaben auf S. 130 unter E. sind durch folgendes zu ergänzen. — Darst. im wesentlichen nach WÖHLERS Vorschrift. — Dunkelgelbe Blättchen, pseudomorph nach den Kristallen des Calciumsilicids, von lebhaftem Glanz. D. jedenfalls etwas geringer als bei Si. Durch Einw. des Tageslichts Entfärbung, im Sonnenlicht in wenigen Minuten. Die Farbänderung ist von Sauerstoff-Absorption begleitet. HÖNIGSCHMID. Licht und Wärme zers. zu Leucon. DONATH u. LISSNER (*Österr. Z. Berg.-Hüttenw.* 57, 611; *C.-B.* 1909 II, 1707). — Spaltet in der Luftleere oder beim Erhitzen im H-Strom H ab und wird grauschwarz. Verpufft beim Erhitzen an der Luft unter lebhaftem Funkensprühen und Hinterlassung eines braunen Rückstandes. W. entwickelt H unter vollständiger Entfärbung, HÖNIGSCHMID; unter Reduktion zu Leucon. DONATH u. LISSNER. Die Rk. verläuft langsam im Dunkeln, schneller im direkten Sonnenlicht, doch dauert sie auch da mehrere Tage an. Wird im trocknen Cl weit unter Rotglut mit heftiger Explosion zers. HÖNIGSCHMID. Unl. in W., A.,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ . DONATH u. LISSNER. — Verd. Mineralsäuren reagieren ähnlich wie Wasser. HÖNIGSCHMID. Säuren, außer Hfl, und Halogene wirken nicht. DONATH u. LISSNER. Rauchende  $\text{HNO}_3$  oxydiert in äußerst heftiger Rk. unter Entzündung. Wird es in W. suspendiert und dann mit konz.  $\text{HNO}_3$  überschichtet, so setzt allmählich eine unter Entw. von Stickoxyden verlaufende Oxydation zu  $\text{SiO}_2$  ein, die bald sehr lebhaft wird und von großer Erwärmung begleitet ist. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verändert nicht. HÖNIGSCHMID. Wird durch längere Berührung mit Hfl weiß. S. TAMARU (*Z. anorg. Chem.* 62, 81; *C.-B.* 1909 I, 1689). Konz. HCl zers. nur äußerst langsam. Wss. Alkalihydroxyde und -karbonate,  $\text{NH}_3$  und Pyridin zers. unter

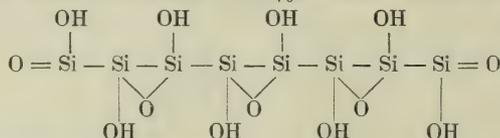
lebhafter Entw. von H nach  $\text{H}_3\text{Si}_3\text{O}_2 + 6\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_2\text{SiO}_3 + 11\text{H}$  (gef. 9.94, 9.97, 10.0% H; ber. 9.4). In den Alkalilaugen löst es sich dabei auf, in  $\text{NH}_3$  und Pyridin wird es zu Kieselsäure oxydiert.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{KMnO}_4$  in wss. Lsg. werden nicht reduziert. Aus Metallsalz-Lsgg. (namentlich des Cu, Hg, Ag, Au und Pt) werden die Metalle abgeschieden. HÖNIGSCHMID.

	Berechnet		HÖNIGSCHMID Gefunden		
	H	2.56	2.62	2.67	2.65
Si	70.7	70.6	70.8	70.5	70.7

Enthält neben gebundenem Si und H noch freies Si, Fe als Silicid und geringe Mengen Arsen. O ist integrierender Bestandteil, da es ohne Zutritt des letzteren von außen z. T. zu  $\text{SiO}_2$  oxydiert werden kann. HÖNIGSCHMID.

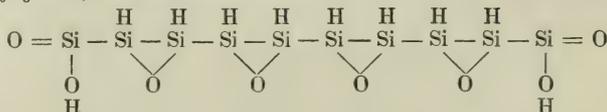
Auf S. 130 ist vor Abschnitt F. einzufügen:

b)  $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}$  (oder  $\text{H}_7\text{Si}_8\text{O}_{13}$ ?). — Wie  $\text{H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_8$  unter Anwendung von  $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$ . Daraus bei gewöhnlicher Temp. getrocknet 66.98%, bei 120° getrocknet 59.25%. — Verlust beim Trocknen 7.73%. Konstitutionsformel:



R. FORMHALS (*Über die Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigk. für N*, Dissert., Darmstadt 1909, 22); KOLB (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 342).

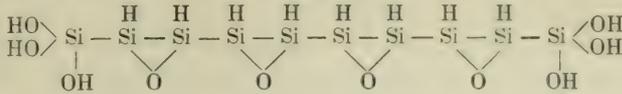
c)  $\text{H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_8$  (oder  $\text{H}_{12}\text{Si}_{10}\text{O}_8$ ?). — Eine abgewogene Menge von pulverisiertem  $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$  wird im Erlenmeyer-Kolben im  $\text{CO}_2$ -Strom (um B. von  $\text{SiO}_2$  zu verhindern) mit konz. HCl kurz aufgeköcht. Abkühlen, Verdünnen mit W., Filtrieren in einen gewogenen Goochtiigel, Waschen mit k. HCl enthaltendem W., Trocknen mit A. und Ae., Wägen. Das so erhaltene Silicon, wahrscheinlich  $\text{H}_{14}\text{Si}_{10}\text{O}_{10}$ , verliert bei 120° im  $\text{CO}_2$ -Strome 74%  $\text{H}_2\text{O} = 2$  Mol. Man erhält aus  $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$  85.84% bei gewöhnlicher Temp. getrockneten, 79.50% bei 120° getrockneten Silicons. — Orangegelb bis hellgelb. Kristallinisch. Unl. Wird leicht zers. Zerfällt schon im Licht unter B. von weißem Leucon. — Ziemlich beständig bei Ggw. von H'-Ionen. OH'-Ionen gegenüber sehr empfindlich. Daher von Säuren kaum angegriffen, aber leicht zerstört durch Kochen mit W., NaOH, Alkalikarbonat usw. In der Kälte keine vollständige Zers.; mit  $\text{NH}_3$  selbst beim Kochen nicht. Es bildet sich hier neben  $\text{SiO}_2$  ein rotbrauner Körper, der beim Kochen mit NaOH noch H abspaltet. — Beim Kochen mit NaOH werden bei 760 mm und 0° 7.77% H erhalten (ber. für  $\text{H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_8$  8.11, für  $\text{H}_{12}\text{Si}_{10}\text{O}_8$  8.57). Konstitutionsformel:



FORMHALS; KOLB.

	Berechnet für		FORMHALS; KOLB
	$\text{H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_8$	$\text{H}_{12}\text{Si}_{10}\text{O}_8$	
H	2.38	2.86	2.81
Si	67.28	66.96	66.83
O	30.34	30.18	
	100.00	100.00	

d)  $H_{14}Si_{10}O_{10}$ . — B. siehe unter c). — In dem Silicon werden H und O sich nicht vollständig in Form von Hydroxylgruppen vorfinden, da dann eine leichtere Anhydrierung eintreten könnte. — Konstitutionsformel:



FORMHALS; KOLB.

e)  $H_6Si_{10}O_{13}$ . — Aus  $Ca_{11}N_{10}Si_{10}$  mit HCl nach  $Ca_{11}N_{10}Si_{10} + 24H_2O = H_6Si_{10}O_{13} + 11CaO + 12H$ . Diese Gleichung erfordert 1.40% H (gef. 1.06). — Schlammig, gelbgrün. Eine Konstitutionsformel ließ sich nicht ermitteln. — Gef. 1.15% H durch Verbrennung, 3.08 H volumetrisch, 57.0 Si (ber. 1.22, 4.06, 57.0). FORMHALS; KOLB.

F. *Leucon*.  $H_3Si_3O_4$ . — Die Formel ist wahrscheinlicher als  $H_{10}Si_8O_{10}$  auf S. 130. — Auf S. 130 und 131 füge in den Abschnitt F. entsprechend ein. — Darst. nach WÖHLER. — Spaltet beim Erhitzen in der Luftleere H ab unter Zurücklassung eines braungelben Prod. von noch immer kristallinischem Aussehen [vgl.  $Si_3O_4$ ]. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft und hinterläßt einen braunen Rückstand. L. in KOH unter Entw. von H. Scheidet Ag aus seinen Lsgg. in Form eines braunen Pulvers ab, um so mehr je länger die Einw. andauert, sodaß Leucon noch nicht das Endprod. der Oxydation des Silicons ist. Daher auch die abweichenden Analysenergebnisse. HÖNIGSCHMID.

	Berechnet	HÖNIGSCHMID Gefunden	
H	1.97	1.85	1.73
Si	55.9	54.2	54.2

III. Siliciumdioxid und seine Hydrate. A. *Vorkommen, Bildung, Darstellung, Physikalische Eigenschaften*. I.  $SiO_2$ . a) *Kristallisiertes Siliciumdioxid*. α) *Natürliches*. — Zu S. 131, Abschnitt I, a, α). — Kommt augenscheinlich in 6 Phasen vor: α- und β-Quarz, α- und β-Tridymit, α- und β-Christobalit. F. E. WRIGHT bei E. S. SHEPHERD u. G. A. RANKIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **28**, 293; *C.-B.* **1909** II, 1791). Geometrisches zur Modifikationsänderung von α- in β-Quarz: RINNE u. KOLB (*C.-B. Miner.* **1911**, 65; *C.-B.* **1911** I, 919). Verhältnis zwischen Quarz, Chalcedon und Opal: LEITMEIER (*C.-B. Miner.* **1908**, 632; *C.-B.* **1908** II, 1629). Allotrope Modifikation der Kieselsäure und ihre Bedeutung als Bestandteile der Eruptivgesteine: JOHNS (*Geol. Mag.* **3**, 118; *Z. Kryst.* **45**, 302; *C.-B.* **1908** II, 1065).

1. *Quarz*. a) *Kristallform*. — Zum letzten Absatz auf S. 131. — Tiefe Ätzungen auf Quarzkristallen durch HFl. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 338; *C.-B.* **1911** I, 1005).

d) *Thermische Eigenschaften*. — Auf S. 132 ist im Abschnitt d) vor α) einzufügen. — Isolierung langwelliger Wärmestrahlung durch Quarzlinsen. RUBENS u. WOOD (*Ber. Berl. Akad.* **1910**, 1122; *C.-B.* **1911** I, 457).

α) *Schmelzpunkt*. *Siedepunkt*. — Zu S. 132, letzte Zeile von Abschnitt d, α). — Gibt bei 1650° ohne dauernde Deformation Dämpfe von  $SiO_2$  ab, beginnt zwischen 1702° und 1706° zu erweichen, wird teigig, aber in 10 Minuten nicht flüssig. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 825).

δ) *Wärmeleitung*. — Zu S. 133, Abschnitt d, δ). — Thermischer Widerstand von krist.  $SiO_2$  nach A. EUCKEN (*Ann. Phys.* [4] **34**, (1911) 217):

$t^{\circ}$	373	273	195	83
parallel der Achse	$30.7 \times 1.51$	$\times 1.00$	$\times 0.694$	$\times 0.278$
senkrecht zur Achse	$57.8 \times 1.30$	$\times 1.00$	$\times 0.719$	$\times 0.295$

e) *Optisches*. — Auf S. 133 und 134 ist in Abschnitt e) entsprechend einzufügen. — Völlig klarer Quarz hat die Brechungsquotienten  $v_0 = 1.5442$ ,  $v_z = 1.5534$ . W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 919; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 419). — Dispersion im Ultrarot. F. PASCHEN (*Ann. Phys.* [4] **35**, 1005; *C.-B.* **1911** II, 1100). — Reflexion mit spektraler Zerlegung: E. F. NICHOLS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 401); H. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 783); W. W. COBLENTZ (*Carnegie Inst. of Washington* **5**, (1908) 36). Reflexion ultraroter Strahlen [Kurve im Original]: O. REINKOBER (*Ann. Phys.* [4] **34**, 343; *C.-B.* **1911** I, 784). — Durchlässigkeit für Licht: E. G. MERRITT (*Wied. Ann.* **55**, (1895) 49); J. KOENIGSBERGER (*Wied. Ann.* **61**, (1897) 687); W. W. COBLENTZ (*Phys. Rev.* **23**, (1906) 135); E. F. NICHOLS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 401).

g) *Elektrisches*. — Auf S. 135 ist in Abschnitt g) entsprechend einzufügen. — Abweichungen der elektrischen Leitfähigkeit vom Ohmschen Gesetze. SCHAPOSCHNIKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **42**, (1910) 376; *C.-B.* **1911** I, 529). Glimmlichterscheinung in einem evakuierten Quarzgefäß durch elektrostatische Induktion. JERVIS-SMITH (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, 214; *C.-B.* **1908** II, 1872).

β) *Künstliches*. — Zu S. 136, Z. 11 von Abschnitt β). — Werden reine SiO<sub>2</sub>-Schmelzen zu Kristallaggregaten abgekühlt, so haben sie den Brechungsindex 1.484, sind also Christobalit. [Weiteres im Original.] WRIGHT, SHEPHERD u. RANKIN.

Zu S. 136, Z. 5 v. u. und S. 137, Z. 6 v. o. — Statt D. lies D.<sup>16</sup>.

Zu S. 137, Z. 8 v. o. — Geschm. Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> gibt viel spitzere Pyramiden von Quarz als Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. P. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 4).

Zu S. 137, Z. 19 bis 17 v. u. — Man erhitzt längere Zeit (14 oder 38 Stunden) ein Gemenge von gelatinöser Kieselsäure, gefälltem Al(OH)<sub>3</sub>, KOH und W. in verschlossenen Röhren (aus Cu. die von solchen aus Stahl umgeben sind) nicht bis zur Dunkelrotglut. [Näheres über die Kristalle im Original]. C. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 114).

b) *Amorphes Siliciumdioxid*. α) *Natürliches*. — Zu S. 139, Z. 4 des letzten Absatzes. — Amorpher Opal setzt sich in kryptokristallinische Kieselsäure und weiter in die immer stabilere Form um. Der aus dem Opal entstehende kryptokristallinische Quarz wird mit *Quarzit* bezeichnet und darunter die Abarten mit faseriger Mikrostruktur, die gewöhnlich *Chalcedon* genannt werden, zusammengefaßt. S. CALDERON (*Bol. Soc. esp. Hist. nat.*, November 1908; *Z. Kryst.* **49**, 300; *C.-B.* **1911** II, 300).

Zu S. 139, Z. 11 v. o. — Im südlichen Illinois finden sich ausgedehnte Ablagerungen fein verteilter Kieselsäure. PARR, ERNEST u. WILLIAMS (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 692; *C.-B.* **1910** I, 1300). — *Schaumopal*, opalisierte Kieselsäure von den Neubildungen am Virgunavulkan in Deutsch-Ostafrika, hat Härte 5.5, D. (S-frei) 5.5. — Gef. 82.25 (73.16)<sub>0</sub> SiO<sub>2</sub>, 2.34 (3.59) TiO<sub>2</sub>, 2.03 (3.99) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.5 (9.30) S, 7.99 (—) H<sub>2</sub>O, 0.53 (0.55) CaO, 0.21 (0.24) SO<sub>2</sub>, 0.13 (0.01) Cl. Spur (1.29) MgO, Spur (7.23) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — (0.50) Na<sub>2</sub>O. O. HAUSER (*C.-B. Miner.* **1911**, 436; *C.-B.* **1911** II, 786).

β) *Künstliches*. *Technische Darstellung von geschm. SiO<sub>2</sub>*. — Zum zweiten Absatz auf S. 140. — Schmelzen und Läutern von Quarz. BOLLE u. Co. (*D. R.-P.* 204537 (1906); 204853 (1907); 204854 (1908); *C.-B.* **1909** I, 237, 608); ELEKTRISCHE SCHMELZÖFEN-GES. (*D. R.-P.* 238164 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1085). Herst. feuerfester Körper aus geblühtem Quarz und Wasserglas. HELMBACH (*D. R.-P.* 200639 (1907); *C.-B.* **1908** II, 560). Herstellung von Quarzglas. MEHNER (*D. R.-P.* 203712 (1905); *C.-B.* **1908** II, 1836). Fäden aus Quarz. GUTHE (*Bull. Bur. Stand.* **1**, (1904) 101). Verhalten von geschm. SiO<sub>2</sub> bei hohen Tempp. (Widerstandsfähigkeit, Struktur, Ausdehnungskoeffizient von nichtglasigem, glasigem, atlasartigem und durchsichtigem Quarzglas). A. BLACKIE (*Chem. N.* **104**, 77, 86; *C.-B.* **1911** II, 935).

*Wärmeleitfähigkeit*. — Zu S. 140, Z. 8 v. u. — Leitet die Wärme bei 0° 7.5 mal, bei —190° 55 mal schlechter als Quarzkristall. Beim Schmp. dürften amorpher und kristallisierter Quarz ungefähr die gleiche Wärmeleitfähigkeit besitzen. [Kurve im Original.] A. EUCKEN (*Ann. Phys.* [4] **34**, (1911) 221). Wärmeleitfähigkeit von Quarzsand: SMOLUCHOWSKY (*Anz. Akad. Krakow* [A] **1910**, 129; *C.-B.* **1910** II, 1860).

**Brechungsvermögen.** — Zu S. 140, Z. 1 v. u. — Brechungsindices von Quarz und verglaster Kieselsäure: GIFFORD (*Proc. Roy. Soc. [A]* **84**, 193; *C.-B.* **1910** II, 1185). Hat (neben SiC) das bemerkenswerteste bisher beobachtete Reflexionsspektrum, mit Selektivreflexionsbanden von so hohem Wert wie die Reflectivität der reinen Metalle. W. W. COBLENTZ (*J. Franklin Inst.* **170**, (1910) 188). Absorption und Reflexion ultraroter Strahlen: O. REINKOBER (*Ann. Phys.* [4] **34**, 343; *C.-B.* **1911** I, 784).

**II. Hydrate des Siliciumdioxids.** b) *Künstliche.* β) *Wassergehalt, Struktur, Konstitution der künstlich dargestellten Hydrate.* — Zu S. 144, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Grobe Pulver von Kali- und Natronwasserglas liefern mit verd.  $H_2SO_4$  lockere Rückstände, die im wesentlichen aus  $SiO_2$  mit 12% bis 13% W. bestehen. F. MYLIUS u. E. GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **55**, 101; *C.-B.* **1907** II, 1274).

Zu S. 145, Z. 3 v. o. — Die TSCHERMAK'schen „Verbl.“ dürften kaum chemische Individuen sein. [Ausführliche Begründung im Original.] VAN BEMMELEN (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 225; *C.-B.* **1909** I, 258). TSCHERMAK (*Z. anorg. Chem.* **63**, 230; *C.-B.* **1909** II, 1035) verteidigt seine früheren Angaben in einer umfangreichen Arbeit gegen die Einwände von LE CHATELIER u. VAN BEMMELEN. Über die Tensionen und Entwässerungsgeschwindigkeiten pulvriger Kieselsäuren vgl. noch TSCHERMAK (*Z. anorg. Chem.* **66**, 199; *C.-B.* **1910** I, 1487). S. a. SERRA (*Atti dei Linc.* [5] **19** I, 202; *C.-B.* **1910** I, 1775).

Zu S. 145, Z. 9 v. o. — Um über die Existenz wirklicher Kieselsäurehydrate Aufschluß zu erlangen, wurde die bekannte Eigenschaft der Salzhydrate, bei einer gewissen Temp. die gleiche Dampfspannung wie reines W. zu zeigen und oberhalb dieser Temp. selbst in Ggw. von fl. W. nicht mehr beständig zu sein, benutzt, und gelatinöse, von HCl und NaCl möglichst befreite Kieselsäure 6 Stdn. im Rohr auf  $320^\circ$  erhitzt. Da gefällte Kieselsäure ihr W. unter Atmosphärendruck bereits bei  $100^\circ$  vollständig verliert, so sind ihre Hydrate, wenn sie existieren, sehr wenig beständig und müßten durch ein Erhitzen auf  $320^\circ$  unbedingt zers. werden. Der Vers. verlief indessen negativ; die Kieselsäuregallerte zeigte nach dem Erhitzen das gleiche Aussehen wie zuvor. Daraus ist zu schließen: Die Kieselsäure bildet keine Hydrate, ist in gefälltem Zustande lediglich äußerst fein verteilt und stellt einen in W. völlig unl. Körper dar. Metalle lassen sich durch gelatinöse Kieselsäure leicht polieren. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **147**, 660; *C.-B.* **1908** II, 1768).

Zu S. 145, Z. 24 v. o. — Das aus Thonen bei Ggw. von W. sich bildende Siliciumhydroxyd vermag zu absorbieren: kolloide Stoffe, kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe, die Ionen  $CO_3$ ,  $HCO_3$ ,  $B_4O_7$  vollständig, die  $PO_4$ . Ionen teilweise, ferner starke Gerüche, die analytisch nicht faßbar sind, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Trennung von gesättigten). Sauerstoffhaltige Stoffe (W., A., Aceton usw.) werden von  $Si(OH)_4$  aufgenommen, sauerstofffreie (wie Benzol, Toluol,  $CS_2$ ), mit Ausnahme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, an der Diffusion verhindert. Ähnliches, wenn auch nicht so ausgesprochenes Verhalten wie die Thone zeigen die Talke. P. ROHLAND (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 28; *Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 46; **60**, (1908) 366; **65**, (1909) 108; **67**, (1910) 110; *Z. physiol. Chem.* **59**, (1909) 325).

Zu S. 145, Z. 22 v. u. — Auch nach mehrmonatigem Schütteln läßt sich bei Kieselsäuregel u. Mk. keine Kristallisationserscheinung nachweisen. C. DOELTER (*van Bemmelen-Festschrift* **1910**, 232; *C.-B.* **1911** I, 1187).

Zu S. 146, Z. 16 v. o. — Eigenschaften des Kieselsäurehydrogels bei Entwässerung und Wiederbewässerung: VAN BEMMELEN (*Chem. Weekbl.* **6**, 63; *Z. anorg. Chem.* **62**, 1; *C.-B.* **1909** I, 1308). Dehydrationsreihen der natürlichen Kieselsäuregele: DOELTER u. CORNU.

Zu S. 146, Z. 21 v. o. — Optische Untersuchung der von STREMMER dargestellten Kieselsäuregele: CORNU (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, 275; *C.-B.* **1909** II, 1154). Spannungsdoppelbrechung an Silikatgelen. LAZAREVEČ (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, 306; *C.-B.* **1909** II, 1158). — Einw. organischer Farbstoffe auf mineralische Kieselgallerte. DITTLER (*Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, 93; *C.-B.* **1909** II, 1159).

γ) *Kolloid gelöste Siliciumdioxidhydrat (Kieselsäuresols).* — Auf S. 146 ist in den Abschnitt γ) vor 1. einzufügen. — Geschichte der kolloidalen Kieselsäure. WALDEN (*Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, 233; *C.-B.* **1910** I, 2064).

2. *Darstellung der Sols.* — Zu S. 147, Ende des ersten Absatzes. — Stellt man reine kolloide Kieselsäure durch 2 Monate langes Dialysieren einer mit HCl versetzten Natriumsilikat-Lsg. her, so erscheint die nach dem Filtrieren klare Fl. in einem 6 m langen Rohr dunkelbraun, ein wenig rötlich; sie absorbiert vollständig die kurzen Lichtwellen. Beim Verd. mit optisch reinem W. nimmt sie gelbliche, gelbgrüne, bläulichgrüne und schließlich blaue Nuancen an, unter wachsender Ausdehnung des Spektrums gegen die Region der kurzen Wellen hin. W. SPRING (*Arch. phys. nat.* [4] **25**, 217; *C.-B.* 1908 I, 1739).

Auf S. 147 ist vor dem letzten Absatz einzufügen. —  $\beta^1$ ) Die Hydrolyse des durch Dest. leicht zu reinigenden  $\text{SiCl}_4$  mit folgender Dialyse des hydrolysierten Prod. bietet ein bequemes Mittel zur Darst. reinen Kieselsäurehydro-sols und Kieselsäurehydrogels. — Man erhält völlig klare und haltbare Sols, wenn man den mit einem trocknen indifferenten Gas verd. Dampf von  $\text{SiCl}_4$  durch Einleiten in W. unter Umrühren hydrolysiert. [Apparatur im Original.] Die klare Lsg. ist bis etwa 9%  $\text{SiO}_2$  konzentrierbar, ohne daß sich Gel abscheidet. Das so gewonnene Kieselsäurehydrogel ist rückstandslos flüchtig mit Hfl. E. EBLER u. M. FELLNER (*Ber.* **44**, 1915; *C.-B.* 1911 II, 429).

$\gamma$ ) *Weitere Bildungsweisen kolloider Kieselsäure.* — Zu S. 148, Z. 6 v. o. —  $\gamma$ ) Darst. des Hydrosols von  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  durch Peptisation mittels anorganischer Solbildner: JORDIS (*Van Bemmelen-Festschrift*, 214 (August 1910); *C.-B.* 1911 I, 1175).

3. *Übergang in den Gelzustand (Koagulation).* — Zu S. 148, Z. 5 v. u. — Ausfrieren von hydrosoler Kieselsäure: LOTHERMOSER (*Ber.* **41**, (1908) 3976; *C.-B.* 1909 I, 3); BRUNI (*Ber.* **42**, 563; *C.-B.* 1909 I, 895).

Zu S. 149, Z. 17 v. o. — Die Chloride sind aus der kolloiden  $\text{SiO}_2$  verhältnismäßig leicht zu entfernen, schwierig andere Verunreinigungen, wie  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Ggw. der Verunreinigungen ist [vgl. dagegen JORDIS (*Z. anorg. Chem.* **35**, 16; *C.-B.* 1903 I, 1292)] nicht zur Stabilität der kolloiden Kieselsäure erforderlich. Dagegen setzen schon sehr geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ihre Beständigkeit stark herab. Außerdem spielen Alterungserscheinungen [vgl. MYLIES u. GROSSHOFF (*Ber.* **39**, (1906) 116)] eine große Rolle. Ferner beeinträchtigen aus den Membranen herrührende organische Stoffe oft die Haltbarkeit der Kieselsäure-Lsg. ZSIGMONDY u. HEYER (*Z. anorg. Chem.* **68**, 169; *C.-B.* 1910 II, 1522).

Zu S. 149, Z. 15 v. u. — Die B. der Gelatinen hängt von der Konz. der kolloiden Lsgg. ab; aus verd. Lsgg. fällen Elektrolyte Flocken, in konz. bilden sie Gallerten. Die Geschwindigkeit der Gelatinierung folgt den gleichen Gesetzen wie die Koagulation. N. PAPPADÀ u. C. SADOWSKI (*Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, 292; *C.-B.* 1910 II, 281).

Zu S. 149, Z. 12 v. u. — Dialyse der kolloiden Kieselsäure: ZSIGMONDY (*Z. anorg. Chem.* **68**, 169; *C.-B.* 1910 II, 1522; *Van Bemmelen-Festschrift*, 7 (April 1910); *C.-B.* 1911 I, 1036). Natur präzipitierten Si-Kolloids mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in fester Lösung: FOOTE, SCHOLES u. LANGLEY (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 1020; *C.-B.* 1909 II, 1615).

4. *Wärmetönung bei der Gelbildung.* — Zum zweiten Absatz auf S. 150. — Messungen der Koagulationswärme kolloider Lsgg. von Kieselsäure: DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* **66**, 20; *C.-B.* 1910 I, 1862).

7. *Elektrisches Verhalten.* — Zum vorletzten Absatz auf S. 150. — Elektrische Natur der kolloiden Kieselsäure-Lsgg.: PAPPADÀ (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 474; *C.-B.* 1908 II, 1971).

B. *Chemisches Verhalten des Siliciumdioxids und der Hydrate.* — Zu S. 151, Z. 5 v. o. — *Verwitterung* und molekulare Umwandlung des Quarzes: S. CALDERON (*Asoc. Esp. p. el Progr. de la Cienc. Congr. de Zaragoza* 24. X. 1908; *Z. Kryst.* **49**, 299; *C.-B.* 1911 II, 300). Kiesel Flechten wirken an sich nicht auf Quarz, sondern nur durch die in der Nähe

des Flechtengewebes stattfindende vermehrte Abgabe von  $\text{CO}_2$  und Sauerstoff. E. BACHMANN (*Ber. d. Botan. Ges.* **29**, 261; *C.-B.* **1911** II, 982).

Zu den entsprechenden Abschnitten auf S. 151 und 152. — b) *Gegen Säuren.* Siehe ROHLAND auf S. 1255.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  greift Kieselsäure jenseits  $300^\circ$  unter B. von Silicylmetaphosphat [s. dieses S. (1275)] an. HÜTTNER (*Z. anorg. Chem.* **59**, 216; *C.-B.* **1908** II, 927).

c) *Gegen Salze.* — Einw. von Quarzpulver auf Nitratpulver. PATTEN (*J. Phys. Chem.* **14**, 612; *C.-B.* **1910** II, 1359).

d) *Gegen Gase und Dämpfe.* — Die Kieselsäure eines Porzellanrohres wird bei  $800^\circ$  bis  $1100^\circ$  von S oder  $\text{CS}_2$  unter B. von  $\text{SiS}_2$  angegriffen. KOREF (*Z. anorg. Chem.* **66**, 73; *C.-B.* **1910** I, 1964).  $\text{SiO}_2$  wird von den Dämpfen des  $\text{CCl}_4$  nicht angegriffen. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989). [Vgl. a. bei „Analytisches“, S. 1248]. —  $\text{SiO}_2$  wird beim Erhitzen in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nicht verändert. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244). Ein Gemisch von Cl und  $\text{SCl}_2$ -Dampf wirkt auf gefällte Kieselsäure bis  $525^\circ$  praktisch nicht ein. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 88). — Kolloide Kieselsäure übt keinen Einfluß auf die Absorption von  $\text{CO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ . FINDLAY u. HARBY (*Z. Chem. Ind. Koll.* **3**, (1908) 169; *C.-B.* **1909** I, 258). — Wrkg. beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß. L. WÖHLER, W. PLÜDDMANN u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, 641; *C.-B.* **1908** II, 645). — Ameisensäure wird beim Erhitzen durch  $\text{SiO}_2$  katalytisch in Formaldehyd,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gespalten. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16). Alkohole werden, je nach der Art der Kieselsäure und der Höhe und Dauer der Erhitzung, entweder ausschließlich in Kohlenwasserstoffe oder in Gemenge dieser mit H oder überwiegend in H überführt. [Einzelheiten a. a. O.] J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **146**, 125; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 197; *C.-B.* **1908** I, 1140). Tertiäre und sekundäre Alkohole werden durch  $\text{SiO}_2$  bei  $280^\circ$  bzw. bei  $300^\circ$  katalytisch in je 2 Mol. ungesättigter Kohlenwasserstoffe gespalten. A. KLING (*Compt. rend.* **152**, 702; *C.-B.* **1911** I, 1271).

e) *Verhalten gegen Wasserstoff, Kohlenstoff, Metalle und andere Stoffe.* — Mischt man durch Pulverisieren und Kochen mit konz. HCl gereinigten weißen Sand im Verhältnis  $\text{SiO}_2 : 2\text{C}$  innig mit Retortenkohle und erhitzt im luftverdünnten Raum elektrisch auf  $1460^\circ$  [Apparatur im Original], so beginnt bei etwa dieser Temp. die Reduktion, und es bildet sich ein wenig Sublimat. Der u. Mk. aus gelblichen Kristallen bestehende Rückstand wird von NaOH-Lsg. nicht angegriffen, außer einem Teil der an den äußeren k. Enden befindlichen M., die eine kurze Zeit lang kräftig aufschäumt, was die Ggw. von Si oder  $\text{SiO}$ , die verflüchtigt und der Carburierung entgangen sind, anzeigt. Der mittlere Teil hinterläßt nach dem Verbrennen in der Luft und mehrstündigem Ausziehen mit h. HF1 viel grüngrauen Rückstand, der beim Erhitzen in Cl auf starke Rotglut erglüht und einen schwarzen Rückstand von C hinterläßt und durch längeres starkes Erhitzen einer kleinen Menge in Cl bei nicht völligem Ausschluß von O völlig verschwindet. Es handelt sich also offenbar um Siliciumcarbid oder -oxy-carbid. H. C. GREENWOOD (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1492). — Über Einw. von Ca s. S. 1242 u. Si und Ca. — Bei einem Gemisch aus 4 T. Al und 3 T.  $\text{SiO}_2$  konnte Rk. mittels Zündung durch  $\text{BaO}_2$  und Mg in kaltem Zustande nicht bewirkt werden; nach Erhitzung auf Rotglut begann die Rk. und verbreitete sich mehr oder weniger schnell über die ganze M. Bei 8 T. Al und 3 T.  $\text{SiO}_2$  und bei Benutzung einer Zündung von  $\text{BaO}_2$  und Mg-Band begann die Rk. sogleich in der Kälte, falls Kieselgur und niedergeschlagenes  $\text{SiO}_2$  benutzt wurden. Bei Anwendung von Silbersand mußte auf Rotglut erhitzt werden. In allen Fällen wurde Si erzeugt. [Vgl. die zahlenmäßigen Angaben im Original.] WESTON u. ELLIS (*Elektrochem. Z.* **16**, (1909) 101). — Gefüllte und geblühte Kieselsäure dissoziiert die Verb. saurer mit basischen organischen Farbstoffen. L. PELET-JOLIVET (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1182; *Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, 216; *C.-B.*

1908 I, 497). — Fixierung von organischen Farbstoffen: W. SUIDA (*Monatsh.* **25**, (1904) 1107; *C.-B.* **1905 I**, 128; *Z. Farbenind.* **6**, (1907) 365; *C.-B.* **1908 I**, 308). L. PELET u. L. GRAND (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, 41; *C.-B.* **1907 II**, 1028).

**D. Verbindungen der Kieselsäure mit Basen (Silikate).** — Zu S. 153, Z. 7 v. u. — Beitrag zur Thermochemie der Silikate. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* **69**, 273; *C.-B.* **1911 I**, 790).

b) *Entstehung aus  $\text{SiO}_2$  auf nassem Wege.* — Zu S. 154, Z. 7 von Abschnitt b). — Wohl definierte Verb. bilden auf wss. Wege nur die Erdalkalimetasilikate und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Eine direkte B. von Schwermetallsilikat aus Hydroxyd und Kieselsäure ist ausgeschlossen. Bei der Darst. durch doppelte Umsetzung kann man kein definiertes einfaches Prod. erwarten, sondern ein Gemisch aus den hydrolysierten Komponenten, wenig Silikat und kolloiden Verb. E. JORDIS (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 226; *C.-B.* **1908 I**, 1366). Die Umsetzungen zwischen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  einerseits,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  andererseits geben bei aeq. Mengen saure Fil., die  $\text{SiO}_2$ , erheblich namentlich bei  $\text{FeCl}_3$ , und wechselnde Mengen Metall, große bei  $\text{FeCl}_3$ , enthalten. Überschuf eines der Komponenten steigert die Menge der durch das Filter gehenden Anteile; sie wächst mit dem Überschuf nach beiden Seiten von einem Minimalwert aus. E. JORDIS u. W. HENNIS (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 238; *C.-B.* **1908 I**, 1366). [Näheres bei den einzelnen Metallen.] Alkalisilikate vermögen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und ähnliche Stoffe als Doppelsilikate zu lösen. Diese werden beim Verd. der Lsg. und beim Erwärmen unl. und fallen flockig aus. E. JORDIS (*Z. anorg. Chem.* **58**, 98; *C.-B.* **1908 I**, 2131).

c) *Synthese natürlich vorkommender kristallisierter Silikate.* — Zu Abschnitt 9. auf S. 158. — Künstliche gesteinbildende Silikate erhält man durch Erhitzen der amorphen Bestandteile im geschlossenen Stahlzylinder mit W. auf  $300^\circ$  bis  $500^\circ$  in kleinen, aber wohl ausgebildeten Kristallen. Dargestellt wurden Quarz, Orthoklas, Albit, Oligoklas, Kaliumfaujasit, Analcim, Kaliumnephelinhydrat, Andalusit, Prophyllit, Muskowit, Desmin, Cyrolith, Pektolith, Kaliumpektolith. Calciumaluminiumsilikate konnten nicht erhalten werden. E. BAUR (*Z. Elektrochem.* **17**, 739; *C.-B.* **1911 II**, 1263). In Silikatschmelzen geht schon wenige Grade oberhalb des Gleichgewichtspunktes, wo Kristalle und Schmelze nebeneinander beobachtet werden, die Umwandlung in die Glasphase vor sich, wenn die Substanz nur fein genug ist und lange genug erhitzt wird. Doch ist bei rascher Temp.-Steigerung kristallinischer Anorthit noch bei  $1460^\circ$  nachweisbar. E. DITTLER (*Miner. Mitt.* [2] **29**, 506; *C.-B.* **1911 II**, 70). Allgemeines über Gleichgewichte in Silikatschmelzen: C. DOELTER (*Z. Elektrochem.* **17**, 795; *C.-B.* **1911 II**, 1203).

d) *Ansichten über die Natur und Konstitution der Silikate.* — Zu S. 159, Z. 4 v. u. — Zu den Kieselsäuren von TSCHERMAK vgl. VAN BEMMELEN (*Arch. néerland.* [2] **14**, (1909) 222), zur TSCHERMAKschen Methode der Darst. von Kieselsäuren MÜGGE (*C.-B. Miner.* **1908**, 325; *C.-B.* **1908 II**, 287), VAN BEMMELEN (*Chem. Weekbl.* **5**, 567; *C.-B.* **1908 II**, 669). — Silikate mit verketteten Siliciumatomen: MANCHOT (*Ber.* **43**, 2603; *C.-B.* **1910 II**, 1648). — Beitrag zur Theorie der Silikate: SINGER (*Sprechsaal.* **44**, 52; *C.-B.* **1911 I**, 967).

Zu S. 160, Z. 13 v. u. — Über den Wassergehalt der Silikate vgl. a. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910 I**, 177; *C.-B.* **1910 I**, 2030). [Siehe bei den einzelnen Verb.]

e) *Kristallisationsfähigkeit der Silikate.* — Zu S. 161, Z. 6 von Abschnitt c). — Schraubenförmiger Bau bei Silikaten: TIMOFEJEFF (*C.-B. Miner.* **1911**, 227; *C.-B.* **1911 I**, 1553). — Isomorphismus der Disilikate des Ca mit denen des Mangans. GINSBERG (*Z. anorg. Chem.* **59**, 346; *C.-B.* **1908 II**, 1201). Isomorphe Reihen: V. PÖSCHL (*Miner. Mitt.* [2] **26**, 413; *C.-B.* **1908 I**, 1946). — [S. a. unter h, β.]

f) *Wasserlöslichkeit der Silikate.* — Zu S. 161, Z. 2 v. u. im Abschnitt f). — Die Löslichkeit der Silikate des K, Rb, Na ist unbestimmt begrenzt. Dagegen hat jedes Lithiumsilikat einen bestimmten Sättigungsgrad; das Monosilikat ist weniger l. als die kieselsäurereicheren Verb. J. M. ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **24**, (1907) 473; *C.-B.* **1908 I**, 331).

g) *Verhalten der Lösungen von Alkalisilikaten.* γ) *Gegen Basen und Salze.* — Zu S. 165, Ende des ersten Absatzes. — Die physikalischen Eigenschaften sollen

durch geringe Mengen gelöster Chromate (auch  $\text{CrO}_3$ ) verbessert werden. R. EBERHARD (D. R.-P. 223417 (1907); C.-B. 1910 II. 354).

δ) Gegen Alkohol und andere organische Substanzen. — Zu S. 165, Z. 5 v. u. — Methylalkohol und Aceton geben Ndd., die nach dem Auspressen W. zum Teil absorbiert, zum Teil als Hydrat-W. enthalten. ORDWAY.

h) Natürliche Silikate. a) Wasserverlust. — Zu S. 166, Z. 1 von Abschnitt h. z. — Verwitterungsprozesse der Silikate. GLINKA (*Travaux Soc. Naturalistes de St. Pétersbourg* 24. livr. 5. 1; Z. *Kryst.* 46. 283; C.-B. 1909 I. 1725). Verwitterung der Silikatgesteine: STRÄMMI (*Landw. Jahrb.* 40. 325; C.-B. 1911 I. 1714). Dampfspannung wasserhaltiger Silikate und hydratischer Kieselsäuren. LÖWENSTEIN (Z. *anorg. Chem.* 63. 69; C.-B. 1909 II. 952). — Verhalten einiger durch Verwitterung entstandener Aluminiumsilikatminerale: R. VAN DER LEEDE (C.-B. *Miner.* 1911. 139; C.-B. 1911 I. 1241).

ζ) Thermisches. — So lies auf S. 166 statt δ) Schmelzbarkeit\* und füge dann auf S. 166 und 167 entsprechend ein. — Spezifische Wärmekapazität von Silikaten (Pseudowollastonit, Wollastonit, Orthoklas, Diopsid, Quarz, Orthoklasglas, weiches Röhrglas) [Zahlenangaben siehe im Original]. WHITE (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 28. 334; C.-B. 1909 II. 1789). Erstarrungskurven von Silikatgeschmelzen: DITTLER (*Monatsh.* 29. 1037; C.-B. 1908 II. 2032). Annähernde obere Ausscheidungs-Tempp. von Silikaten: Diopsid künstlich  $1290^\circ$  bis  $1250^\circ$ ; Labrador, künstlich.  $1230^\circ$  (?), von Kiew  $1200^\circ$  bis  $1160^\circ$ . Anorthit, künstlich.  $1310^\circ$  (?), von Pizmeda  $1200^\circ$  (?). E. DITTLER (Z. *anorg. Chem.* 69. (1911) 304). Beim Übergang der festen in die fl. Phase kann man drei Punkte unterscheiden: den Schmelzbeginn; den Punkt, bei dem die feste Phase verschwunden ist, und ein glasig isotropes, aber viskoses Prod. vorliegt; und schließlich den Punkt, bei dem dieses dünnflüssig wird. Die beiden ersten Punkte sind bei Fassait von Monzoni  $1195^\circ$  und  $1215^\circ$ ; Diopsid vom Zillertal (eisenfrei)  $1305^\circ$  und  $1330^\circ$ , von Ala (2,91% FeO)  $1250^\circ$  und  $1270^\circ$ , von Nordmarken (17,34% FeO)  $1135^\circ$  und  $1160^\circ$ , künstlich (eisenfrei)  $1305^\circ$  und  $1330^\circ$ ; Nephelin vom Mte. Somma (rein)  $1110^\circ$  und  $1190^\circ$ ; Eläolith von Miask (rein)  $1130^\circ$  und  $1190^\circ$ ; edler Olivin ( $\text{Mg}_{12}\text{Fe}_3(\text{SiO}_4)_3$ ) (11,33% FeO)  $1395^\circ$  und  $1410^\circ$ , vom Mte. Somma (13,14 FeO)  $1315^\circ$  und  $1350^\circ$ , vom Kapfenstein (9,86% FeO)  $1360^\circ$  und  $1380^\circ$ , von Söndmøre (8,18% FeO)  $1390^\circ$  und  $1415^\circ$ . C. DOELTER (*Ber. Wien. Akad.* 115 I. 1329; N. *Jahrb. Miner.* 1907 II. 171; C.-B. 1908 I. 160). Bei einigen Mineralien sind Flüssigkeitspunkt und Umwandlungspunkt der krist. Phase in die amorphe scharf, andere haben ein großes Umwandlungsintervall. Dieses ist auch bei eutektischen Mischungen vorhanden. Letztere Ursache, ihre Nichtabscheidung beim Kristallisationsendpunkt und das Nichtvorhandensein der theoretisch verlangten Erniedrigung des F. bedingen bei Silikatgemengen wesentliche Unterschiede in den beobachteten Abscheidungsverhältnissen von den theoretischen. C. DOELTER (*Ber. Wien. Akad.* 114. 529; Z. *Kryst.* 44. (1907) 110; C.-B. 1908 I. 288). — Wrkg. von Metalloxyden auf den Schmp. von Quarz-Zeolithzer Kaolinmischungen. FLACH (*Sprechsaal* 44. 171, 187, 205, 219; C.-B. 1911 I. 1457). — Eutektstruktur ist bei Gesteinen und künstlichen Mischungen selten; ihr verhältnismäßig häufiges V. zwischen Quarz und Orthoklas steht jedenfalls im Zusammenhang mit Mineralisatoren (W.). Das Auftreten von Zonenstruktur wird durch die verschiedenen FF. der Komponenten der isomorphen Mischkristalle, die Kristallisations- und verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit bedingt. [Reihenfolge der Mineralien mit abnehmendem Kristallisationsvermögen a. a. O.] C. DOELTER (*Ber. Wien. Akad.* 114. 529; Z. *Kryst.* 44. (1907) 110; C.-B. 1908 I. 289). — Eutektstruktur bei Silikat-Schmelzen: HARRIS (N. *Jahrb. Miner.* 1910 I. 91; C.-B. 1910 I. 2029). Anwendung des Gesetzes der Eutexie auf eutektische Silikatgeschmelzen: FLAWIRSKI (*Protokolle des Kasaner Naturf.-Ver.* 1909. 1; C.-B. 1910 I. 1413). — Die Viskosität wird in den Mischungen der Metasilikate  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{R}^{IV}\text{SiO}_3$  bzw.  $\text{R}_2^{III}(\text{SiO}_3)_3$  für gleiche Temp. in folgender Reihenfolge vergrößert:  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  (an Stelle der gleichen Mengen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  innerhalb der untersuchten Mischungsgrenzen).  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  mit freier  $\text{SiO}_2$  ist erheblich viskoser als die entsprechende Verb.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Die Viskosität der sauren Schmelze  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$  wird erniedrigt durch (nach dem Grade der Einw. geordnet)  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , erhöht durch  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (erheblich). Allgemein erniedrigt eine Vermehrung des basischen Bestandteils einer Schmelze deren Viskosität; Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Aeq.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu 1 Aeq.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  erhöht sie, wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\frac{1}{2}$  bis 5 Aeq. zu 100 Aeq.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ebenfalls (und zwar fast ebenso stark wie gleiche Mengen  $\text{SiO}_2$ ).

Zusatz von  $\text{SiO}_2$  erhöht die Viskosität stets,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{WO}_3$  (mehr als  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) dagegen befördern die Dünflüssigkeit. Wahrscheinlich erreicht die Dünflüssigkeit der Silikatschmelzen bei steigender Temp. ziemlich bald einen Grenzwert. [Kurven im Original]. E. GREINER (*Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zus., Dissert., Jena 1907; N. Jahrb. Miner. 1908 II, 152*). — Best. des Absolutwerts der Viskosität bei Silikatschmelzen: C. DOELTER u. H. SIRK (*Monatsh. 32, 643; C.-B. 1911 II, 1203*). — Je größer der Gehalt einer Thonmasse an kolloidem  $\text{SiO}_2$  ist, um so weniger schreitet die Verglasung der gebrannten M. vor. Mit zunehmendem Gehalt an kolloider  $\text{SiO}_2$  wächst die Trockenschwindung. F. K. PENCE (*Trans. Am. Ceram. Soc. 12, 40; C.-B. 1911 II, 160*).

γ) *Leitvermögen, Dissoziation.* — Zu S. 168, zweitem Absatz. — Die Silikate sind bei hohen Temp. elektrisch dissoziiert. Bei mittlerer Temp. scheint Orthoklas mehr, Labradorit weniger dissoziiert zu sein als Augit und Hornblende. Bei gleicher nicht zu hoher Temp. wächst die Dissoziation wohl mit dem F. der einzelnen Silikate. C. DOELTER (*Monatsh. 28, (1907) 1319; C.-B. 1908 I, 981*). Im festen Zustande sind die Ionen jedenfalls in bestimmter Verteilung fast festgelegt. Sie erlangen erst in der Nähe des F. größere Beweglichkeit. Dadurch wird wohl die Zunahme der Leitfähigkeit hauptsächlich bedingt, während sich eine Änderung des Dissoziationsgrades beim Übergang aus dem festen in den fl. Zustand nicht bestimmen läßt. C. DOELTER (*Z. Elektrochem. 14, 552; Monatsh. 29, 607; C.-B. 1908 II, 1079, 1225*).

ε) *Basenaustausch auf nassem Wege.* — Zu S. 169, Z. 5 von Abschnitt ε). — Bei der Wechselwirkung zwischen Silikaten und verd. Salz-Lsgg. (Durchschütteln der gepulverten getrockneten Mineralien mit Salz-Lsg. vom doppelten Gew. in gut verschließbaren Flaschen) ist im allgemeinen der in nahezu aeq. Mengen erfolgende Basenaustausch eine überwiegend chemische Rk. [Einzelheiten a. a. O.] E. C. SULLIVAN (*U. St. Geol. Surv. Bull. 312; Sprechsaal 44, 410; C.-B. 1911 II, 589*).

Zu S. 169, Z. 16 von Abschnitt ε). — Orthoklas wird von verd. Salz-Lsgg. ebenso stark wie von gesättigter  $\text{CO}_2$ -Lsg., viel stärker als von W. angegriffen. E. C. SULLIVAN (*U. St. Geol. Surv. Bull. 312, (1907); C.-B. 1907 II, 353*).

Zu S. 169, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus Lsgg. von Metallsalzen ( $\text{CuSO}_4$ ) wird durch viele natürliche Silikate Metall als Hydroxyd oder basisches Salz mit mehr oder weniger Metallsilikat ausgeschieden, während entsprechende Mengen Basen (namentlich K, Na, Ca, Mg) die Metalle ersetzen. Orthoklas beschleunigt die Oxydation von  $\text{FeSO}_4$  durch den O der Luft. Wird Cu aus seiner Lsg. gefällt, so tritt das Fe der Ferrosilikate nicht an seine Stelle. SULLIVAN. — Erhitzt man fein gepulverte Mineralien mit Lsgg. von  $\text{TlNO}_3$  oder  $\text{AgNO}_3$  im zugeschm. Rohr im Schiefkoben, so können in W. unl. Prodd., die Tl oder Ag enthalten, meist von bestimmter Zus., gewonnen werden. [Einzelheiten a. a. O.] Die Vers. lassen Rückschlüsse auf die Formeln einiger Silikate zu. G. STEIGER (*U. St. Geol. Surv. Bull. 262, 75; Z. Kryst. 43, 385; C.-B. 1907 II, 730*).

z) *Verhalten gegen verschiedene Agentien.* — Zu S. 174, Abschnitt z) — Die wasserfreien Silikate werden von  $\text{CCl}_4$ -Dämpfen um so leichter angegriffen, je ärmer sie an  $\text{SiO}_2$  sind, die wasserhaltigen wandeln sich völlig in Chlorid um. CAMBOULIVES (*Compt. rend. 150, 221; C.-B. 1910 I, 990*). [Vgl. a. bei „Analytisches“ (S. 1248) und bei  $\text{SiO}_2$  (S. 1257).] — Silikate lassen sich durch Injektion feuerfl. Sulfide chemisch verändern. O. STUTZER (*Z. prakt. Geol. 16, 119; C.-B. 1908 I, 1646*). — Basische Teerfarbstoffe färben nur die sauren (H bzw. OH enthaltenden) Silikate kräftig an, neutrale,

basische oder Kristallwasser enthaltende nicht oder unbedeutend. W. SUDA (*Miner. Mitt.* **23**, (1904) 534; *Ber. Wien. Akad.* [Ib] **113**, (1904) 725; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 496).

Auf S. 174 ist hinter Abschnitt  $\alpha$ ) einzufügen:

$\lambda$ ) *Zusammenfassende und allgemeine Arbeiten.* — Die petrographisch interessanten Ergebnisse der Arbeiten des geophysikalischen Laboratoriums der Carnegie-Institution [besonders nach DAY, ALLEN, SHEPHERD, WHITE u. WRIGHT (*Miner. Mitt.* [2] **26**, 169; *C.-B.* **1907** II, 1110); DAY u. SHEPHERD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **22**, 265; *J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1089; *C.-B.* **1906** II, 1730); SHEPHERD, RANKIN u. WRIGHT (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **28**, 293; *C.-B.* **1909** II, 1790; *J. Ind. Eng. Chem.* **3**, 211; *Z. anorg. Chem.* **71**, 19; *C.-B.* **1911** I, 1793)]. A. L. DAY (*Z. Elektrochem.* **17**, 609; *C.-B.* **1911** II, 1059). — Anwendung der Phasenregel auf Silikatgesteine. V. M. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **17**, 686; *C.-B.* **1911** II, 1172).

## Silicium und Stickstoff.

A. *Siliciumnitride.* — Gleich hier hinter ist auf S. 174 einzufügen. —  $\alpha$ ) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Nun folgt der Abschnitt A. auf S. 174 u. 175, der durch die folgenden Angaben zu ergänzen ist.

Zu S. 175, Z. 18 v. o. — Man verdampft Si und leitet es mit N, das die für die Rk. erforderliche Temp. hat, zusammen. Zweckmäßig wird Si im Entstehungszustand benutzt. A. SINDING-LARSEN u. O. J. STORM (*D. R.-P.* 229638 (1909); *C.-B.* **1911** I, 273).

Zu S. 175, Darst. (2) unter A. — [So entsteht wohl unreines  $\text{HSi}_2\text{N}_3$  (vgl. S. 1265).]

Zu S. 175, letzte Zeile von Abschnitt A. — 4. Die B. der Siliciumnitride aus  $\text{SiO}_2$ , Kohle und N erfolgt schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. schnell, wenn man dem Gemenge Hydroxyde oder Salze von Metallen oder auch letztere selbst zufügt. So kann man die Verbl. schon in gewöhnlichen Feuerungsöfen darstellen. Doch auch bei höheren Temp. wird die Rk. durch die Zusätze außerordentlich beschleunigt. Es entstehen (je nach den Zusätzen) Gemenge von Siliciumnitrid mit den Nitriden der Zusätze. Man kann auch von Silikaten direkt ausgehen. BADISCHE ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 234129 (1909); *C.-B.* **1911** I, 1467). — 5. Das Si wird in Form einer bei der Rk.-Temp. fl. Metalllegierung (z. B. mit Fe) mit N behandelt. Die Verb. wird so in fein verteiltem Zustand gewonnen. LARSEN u. STORM (*D. R.-P.* 217037 (1909); *C.-B.* **1910** I, 306). — 6. Reinigung der technischen Prodd. wie die der Titanitride [S. 1221]. BADISCHE ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 237436 (1909); *C.-B.* **1911** II, 650).

b) *Bestimmte Verbindungen.*  $\alpha$ )  $\text{SiN}$ . *Silicocyan.* — Darst. wie bei  $\text{Si}_2\text{N}_3$ , aber Reinigung des Rohprod. mit einem Gemisch von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HFl}$ , das wahrscheinlich aus  $\text{Si}_2\text{N}_3$  Stickstoff abspaltet. — D. (Prod. mit einer Verunreinigung von 13.55%  $\text{SiO}_2$ ) 2.99, (daraus für reines  $\text{SiN}$  ber.) 3.17. Gibt nach drei- bzw. sechsstündigem Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  36.6% bzw. 44.8% seines N-Gehaltes ab. Im übrigen dieselben Eigenschaften wie bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . WEISS u. ENGELHARDT (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 38).

	Berechnet	WEISS u. ENGELHARDT	
		(1)	(2)
Si	66.89	67.51	67.04
N	33.11	32.49	32.96
$\text{SiN}$	100.00	100.00	100.00

Nach der Reinigung enthielten die Prodd. 7.19% bzw. 5.89% O oder 13.55% bzw. 11.10%  $\text{SiO}_2$ . Danach berechnen sich für das Nitrid oben stehende Analysen (1) und (2). WEISS u. ENGELHARDT.

$\beta$ )  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . „Normales“ *Siliciumnitrid.* — Ist als das eigentliche Siliciumnitrid anzusehen. — Durch Erhitzen von Si in N, solange noch N aufgenommen wird.

B.-Temp. 1220° bis 1320° bzw. 1240° bis 1300°. [Vgl. a. S. 1246]. Folgende Tabelle gibt ein Bild über die Absorption des N:

Si in einer N-Atmosphäre von 1300° auf 1400° erhitzt.

Dauer des Erhitzens	1. Schiffchen			2. Schiffchen			Zunahme beider Schiffchen %	Zunahme auf angew. Si ber. %
	Substanz in g	Zunahme in g	in %	Substanz in g	Zunahme in g	in %		
1 Stde.	2.0693	0.4763	23.01	1.9472	0.4260	21.88	22.47	22.47
2 Stdn.	2.4544	0.3518	14.33	2.3587	0.3429	14.53	14.43	17.68
3 "	2.9003	0.2468	8.51	2.6028	0.1802	7.76	7.76	10.87
4 "	2.8453	0.1121	3.94	3.0834	0.0741	3.11	3.11	4.74
5 "	2.7088	0.0384	1.42	2.5469	0.0227	1.16	1.16	1.81
6 "	2.4377	0.0154	0.63	2.1735	0.0115	0.58	0.58	0.92
7 "	2.5279	0.0018	0.07	2.0964	0.0034	0.03	0.03	0.05
								58.54%

Da durch das Erhitzen Fritten der Substanzen eintrat, wurde jedesmal pulverisiert. Nach 4 Stunden u. Mk. im durchfallenden Licht grau, im auffallenden rein weiß. Keinerlei Kristallformen. Die M. enthielt vereinzelt schwarze Partien von unverändertem Si. Nach fünfständigem Erhitzen Aussehen u. Mk. wie nach vierständigem Erhitzen. Nach siebenständigem Erhitzen grauweiß. U. Mk. graue amorphe Flocken, im auffallenden Lichte rein weiß; ganz vereinzelt schwarze, glänzende Kristalle (FeSi<sub>2</sub>?) und durchsichtige farblose amorphe Flocken (SiO<sub>2</sub>?). D. für ein Prod. mit einer Verunreinigung von 9.67% SiO<sub>2</sub>: 3.26, umgerechnet auf reines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 3.44. Wird von W.-Dampf bei 100° nur sehr wenig zers., sodaß das gebildete NH<sub>3</sub> mit Nesslers Reagens eben nachgewiesen werden kann. Auch mit überhitztem Dampf von 800° nur Spuren von NH<sub>3</sub>-Entw. Verd. Säuren, ausgenommen HFl, wirken nicht ein. Bei anhaltendem Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Zers. unter B. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aber langsam. Nach drei- bzw. sechsständigem Erhitzen gibt es 42.1% bzw. 45.8% des N-Gehaltes ab. HFl zers., besonders nach vorheriger Einw. von KOH, unter B. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Gegen ein Gemisch von HFl und HNO<sub>3</sub> verhältnismäßig beständig. Bei anhaltendem Erhitzen mit wss. KOH scheinbar Abspaltung von N. Beim Schmelzen mit KOH Zers. unter Entw. von NH<sub>3</sub>. PbCrO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, PO werden unter Entw. von N reduziert. Bei einem Gemisch von 1 T. PbO und 1 T. PbCrO<sub>4</sub> beginnt die Zers. bei 700°, bei 1 T. PbCrO<sub>4</sub>, 1 T. PbO<sub>2</sub> und 1 T. PbO schon bei etwa 500°. WEISS u. ENGELHARDT.

*Analytische Belege:*

Si in einer N-Atmosphäre je 1 Stde. von 1300° bis 1400° erhitzt.

Dauer der Erhitzung	4 Stdn.	5 Stdn.	6 Stdn.	7 Stdn.
Gewichtszunahme des Si	55.76%	57.57%	58.49%	58.54%
Zusammensetzung des Nitrids	62.46% Si 37.54% N	60.78% Si 39.22% N	nicht bestimmt	60.15% Si 39.85% N
Verhältnis $\frac{\text{Si}}{\text{N}}$	3 3.63	3 3.90	"	3 4.02

Die in der dritten Horizontalkolumne angegebene Zus. wurde aus den gef. Zahlen berechnet, nachdem der durch Differenz ermittelte O auf SiO<sub>2</sub> umgerechnet und dieses berücksichtigt war. [Vgl. untenstehende Analysen]. Für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ber. 60.24% Si, 39.76 N.

	Zus. der Substanz nach		
	4 Stunden	5 Stunden	7 Stunden
Si	59.56	59.02	58.46
N	32.76	36.78	37.43
Al, Fe, Cu	1.96	1.91	1.89
O	5.72	2.29	2.22
	100.00	100.00	100.00

		bzw.	
Si	54.50		56.50
N	32.76		37.43
Al, Fe, Cu	1.96		1.89
SiO <sub>2</sub>	10.78		4.18
	100.00	100.00	100.00

WEISS u. ENGELHARDT.

γ) Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. *Siliciumsesquinitrid*. — Aufs feinste pulverisiertes krist. Si wird der Einw. von N nach S. 1246 ausgesetzt. Die Temp. wird während einer Stunde auf 1300° bis 1400° gehalten. [Es ist nicht deutlich ersichtlich, welches der auf S. 1246 beschriebenen Prodd. als Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub> angesehen werden soll.] Aus dem grauen, äußerlich dunkelgrauer Zigarrenasche gleichenden, noch freies Si enthaltenden Rohprod. wird durch Reinigung auf verschiedenem Wege, hauptsächlich durch KOH, γ) erhalten, mit noch 19.84 bzw. 12.91 % SiO<sub>2</sub>, in einem Falle [Analyse (3)] frei von SiO<sub>2</sub>. D. eines Prod. mit Verunreinigung von 19.84 % SiO<sub>2</sub> 3.22, daraus ber. für reines Nitrid 3.64. Wird durch ein Gemisch von HNO<sub>3</sub> und HF<sub>1</sub> in SiN übergeführt. Im übrigen dieselben Eigenschaften wie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. WEISS u. ENGELHARDT.

		WEISS u. ENGELHARDT		
		(1)	(2)	(3)
Si	57.39	58.03	59.01	57.01
N	42.61	41.97	40.99	42.45
Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	100.00	100.00	100.00	99.46

Bei (1) und (2) sind die angeführten Zahlen unter Berücksichtigung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes aus den gef. berechnet. Das Rohprod. enthielt bei (1) 23.17 % reines Nitrid. WEISS u. ENGELHARDT.

B. *Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und Wasserstoff*. — Auf S. 175 lies hier hinter:

a<sup>0</sup>) *Allgemeines und ältere Angaben*. — Der Gehalt an N und H nimmt mit steigender Temp. ab. Damit werden die Verb. beständiger und schwerer angreifbar durch verschiedene Agenzien. E. LAY (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verb.*, *Dissert.*, München [Techn. Hochsch.] 1910, 11). — [Nun folgt der vorletzte Absatz auf S. 175.]

*Auf S. 176 ist hinter Abschnitt b) einzufügen:*

b<sup>1</sup>) Si(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Wurde bisher nur im Gemenge mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.2HCl [s. SiCl<sub>4</sub>.4N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (S. 1270)] erhalten. E. LAY (*Dissert.*, 78).

c) Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H. *Siliciumstickstoffimid*, *Silicam*. — Zu S. 176, Abschnitt c). — [Die Verb. haben H. DEVILLE u. WÖHLER [vgl. Darst. (2) unter A.) auf S. 175 u. 1261] wohl schon in Händen gehabt.] — 2. Man erhitzt SiBr<sub>4</sub>.6NH<sub>3</sub> in trockenem NH<sub>3</sub> auf 900°. SiBr<sub>4</sub>.6NH<sub>3</sub> wird im Schiffehen in die Mitte eines im Verbrennungsofen scharf vorgetrockneten beiderseitig glasierten Porzellanrohrs gebracht, dieses in einen Platinfolienofen von Heraeus eingedichtet und nach Verdrängung der Luft durch NH<sub>3</sub> durch Einschalten des Stromes erhitzt. Bei 300° bis 400° entstehen weiße Dämpfe von NH<sub>4</sub>Br neben durch die Zers. erhaltenem NH<sub>3</sub>, die nach 3 Stdn. bei 900° auflören. Das Prod. enthält noch 3.06 % SiO<sub>2</sub>. — 3. Wesentlich unreiner (11.14 % SiO<sub>2</sub>) wird das Prod., wenn man in H auf 1000° erhitzt. Das Verhalten in N ist ähnlich. — 4. In H und in NH<sub>3</sub> erhält man auch aus SiCl<sub>4</sub>.6NH<sub>3</sub> die Verb. [s. a. Si<sub>5</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>; die Entstehung im NH<sub>3</sub>-Strom hat schon SCHÜTZENBERGER (s. S. 175 unter B.) angegeben.] — Die Verb. kann auch [nach S. 176] durch Erhitzen von Si(NH)<sub>2</sub> in einem indifferenten Gase dargestellt werden. — [Die im folgenden angegebenen Eigenschaften hat das Prod. nach (2).] Schneeweiß, sehr voluminös, leicht zerstäubend, geruch- und geschmacklos, amorph (bei 180facher Vergrößerung). D.<sup>17</sup> 2.015 (ber. aus den auf die Leere bezogenen gef.

Zahlen 2.014, 2.014, 2.034, Mittel 2.021, unter Berücksichtigung von beigemengten 3.06%  $\text{SiO}_2$ . Verändert beim Erhitzen die Farbe nicht und ist sehr beständig (büßt bei mehrstündigem Erhitzen auf 1300° bis 1400° in einem in Kohlenpulver eingepackten Tiegel von seinen Eigenschaften nichts ein). Gibt in der farblosen Bunsenflamme durch langsame Oxydation grünlich-gelbe Phosphoreszenz. Ist stark endotherm; Bildungswärme (ber. aus der Verbrennungswärme) 132.44 Cal. — [Über Verhalten beim Erhitzen in H und N siehe Darst. (3) unter A.) auf S. 175.] Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft ohne sichtbare Verbrennung unter Abspaltung von N, anfangs ziemlich schnell, dann immer langsamer (wohl weil die Hülle von  $\text{SiO}_2$  um die unzers. Verb. immer dichter wird), sodaß nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen vor dem Gebläse noch 0.92% N (in 0.08 g Substanz) zugegen waren. Verbrennt beim Erhitzen in O leicht mit intensiv heller Flamme und mit großer Heftigkeit zu  $\text{SiO}_2$  unter Freiwerden von N und  $\text{H}_2\text{O}$ ; Verbrennungswärme auf 1 g 2862.6 cal. (Mittel aus 2860.5, 2898.1, 2829.2), mol. 286.06 Kal. Mit naszierendem O ist die Verbrennung so heftig, daß ein großer Teil des N zu  $\text{NO}_2$  oxydiert wird; die höheren Oxydationsstufen der Metalle werden dabei in niedere verwandelt:  $\text{PbO}_2$  reagiert beim Erhitzen unter Knistern und mit glänzender Feuererscheinung unter Reduktion zu Pb und PbO, ebenso Mennige; bei schwachem Erhitzen eines Überschusses der Verb. mit  $\text{KClO}_3$  erfolgt Verbrennung in einigen Sekunden mit starkem blendendem Licht unter B. von Cl (neben  $\text{NO}_2$ ); aus dem Glührückstand löst W.  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{KBrO}_3$  verbrennt, nicht so lebhaft wie  $\text{PbO}_2$  und  $\text{KClO}_3$ , sichtbar; Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  liefert unter Zischen  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{NaNO}_3$  (neben  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH}$ ); ebenso energisch werden  $\text{MoO}_3$  und  $\text{CrO}_3$  in niedere Oxydationsstufen übergeführt. Vielen Oxyden wird O, ohne Feuererscheinung, entzogen. So werden  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{HgO}$  bei höherer Temp. reduziert, ein Gemenge aus 1 T.  $\text{PbCrO}_4$  und 1 T.  $\text{PbO}$  leicht;  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  geben die Metalle und Hydride, allem Anschein nach gemäß  $3\text{Si}_2\text{N}_3\text{H} + 4\text{As}_2\text{O}_3 = \text{AsH}_3 + 7\text{As} + 6\text{SiO}_2 + 9\text{N}$ . Gegen Halogene sehr beständig; beim Erhitzen in Cl tritt erst bei heller Rotglut  $\text{HCl}$  auf.  $\text{CO}_2$  wird bei heller Rotglut zu C reduziert, auch das in den Karbonaten [vgl. Einw. der schm. Alkali-karbonate auf das Prod. von H. DEVILLE u. WÖHLER, Darst. (2) unter A.) auf S. 175]. — Viel weniger beständig gegen  $\text{OH}'$ -Ionen als die Siliciumnitride. Schon W. spaltet bei gewöhnlicher Temp. einen großen Teil des N als  $\text{NH}_3$  ab, im Anfang sehr schnell, später so langsam, daß nach 3 Wochen erst 18.76% N in  $\text{NH}_3$  übergeführt sind. Schneller und vollständiger ist die Zers. beim Kochen (heftiges Stoßen); 0.07 g hatten nach 5 Minuten 14.57% N abgespalten, nach 10 Min. 7.07 mehr, nach 60 Minuten zusammen 30.98. [S. dagegen S. 176.] Viel schneller zers. Lsgg. mit starker  $\text{OH}'$ -Konz., wie die der Alkalihydroxyde [im Original fälschlich Karbonate]; so gibt KOH bei 10 Minuten langem Kochen eine klare Lsg. von  $\text{K}_4\text{SiO}_4$  unter Abspaltung des sämtlichen N. Noch schnellere Zers. bewirken schm. Alkalihydroxyde. — HFl gibt unter Zischen eine klare Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (Siliciumnitride werden nicht zers.); wird diese Lsg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft, so bleibt N völlig als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zurück. Konz.  $\text{HNO}_3$  gibt keine sichtbare Rk. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spaltet bei 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen sämtliches N als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ab. LAY (*Dissert.*, 39).

		nach (2)		LAY Gefunden Mittel	nach (3) in H		Mittel
Si		56.92	56.80	56.86	55.86	55.72	55.79
N	$\alpha$	40.63	40.86	40.60	37.38	37.45	37.50
	$\beta$	41.23	40.85		37.42	36.82	
	$\gamma$	39.85	40.31		37.45	38.45	
H		1.04	0.80	0.92	0.92	0.70	0.81

Nach (2) ist der an 100 fehlende Rest 1.62% O = 3.06%  $\text{SiO}_2$ , nach (3) 5.90% O = 11.14%  $\text{SiO}_2$ . Best. des N nach  $\alpha$ ) durch Kochen mit KOH,  $\beta$ ) durch Schmelzen mit KOH

und Oxydation des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{CuO}$ ,  $\gamma$ ) durch Erhitzen mit 1 T.  $\text{PbCrO}_4$  und 1 T.  $\text{PbO}$ . Nach (2)  $\text{Si} : \text{N} : \text{H} = 2 : 2.974 : 0.942$ , nach (3)  $= 2 : 2.984 : 0.910 = 2 : 3 : 1$ . LAV.

d)  $\text{SiNH}$ . *Siliciumstickstoffhydrid*. — Zu S. 177, Ende von Abschnitt B. — Enthält etwa 70% bis 90%  $\text{SiNH}$ . Der Rest besteht aus Siliciumamid. RUFF (*Ber.* 41, (1908) 3738).

### Silicium und Schwefel.

A.  $\text{SiS}$ . *Siliciummonosulfid*. — Zu S. 178, Z. 4 von Abschnitt A. — Unters. des Prod. von J. G. RANKIN u. S. M. REVINGTON (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 131; *C.-B.* 1909 I, 1851). [Nähere Angaben fehlen.]

Zu S. 178, Z. 8 von Abschnitt A. — 4. Aus Ferrosilicium mit 90%  $\text{Si}$ , das mit S-Pulver im Verhältnis 1 : 2 gemischt ist, durch etwa 80 Amp., Abkühlen im  $\text{CO}_2$ -Strom, Zers. mit W. und Sublimieren. L. CAMBI (*Atti dei Linc.* [5] 19 II, 294; *C.-B.* 1910 II, 1863; [1]).

Zu S. 178, Ende des ersten Absatzes von A. — Kompakt schwarz oder pulverförmig gelb. Die schwarze Form ist eine wahre Verb.  $D_4^{15}$  1.853. Sublimiert bei 20 bis 30 mm Druck bei  $940^\circ$  bis  $980^\circ$ . Reagiert mit  $\text{KOH}$  unter B. von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  und H. (Gef.  $3.14\%$  H; ber. 3.33.) CAMBI(1). Die gelbe Form ist nur bei der Sublimations-Temp.,  $980^\circ$  bis  $1000^\circ$ , und darüber beständig, durch schnelle Abkühlung ihrer Dämpfe entgeht sie aber der Zers. [Vers., die diese Auffassung begründen, im Original.] L. CAMBI (*Atti dei Linc.* [5] 20 I, 434, 438; *C.-B.* 1911 II, 263, 264; [2]). Das gelbe  $\text{SiS}$  zeigt u. Mk. keine Kristalle, ist weit unbeständiger als das schwarze, absorbiert an der Luft schnell  $\text{H}_2\text{O}$ , entwickelt  $\text{H}_2\text{S}$  und nimmt weiße Färbung an. L. in Alkalien unter H-Entw. CAMBI(1). Die schwarze und die gelbe Form verhalten sich bei Hydrolyse wesentlich verschieden. Die gelbe reagiert mit W. so energisch, daß manchmal Entzündung eintritt. Bei vollständiger Durchführung der Hydrolyse erhält man  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ . [Näheres bei diesem (S. 1251).] Die Hydrolyse von schwarzem  $\text{SiS}$  führt, ebenso wie die Einw. von trockenem  $\text{HCl}$ , nicht zu Prodd. von erkennbarer Konstitution. [Näheres im Original.] Es tritt dabei amorphes  $\text{Si}$  auf. Die Einw. von trockenem  $\text{HCl}$  auf  $\text{SiS}$  erfolgt bei  $240^\circ$  bis  $260^\circ$  unter B. von  $\text{H}_2\text{S}$ . Durch Kondensation des Rk.-Prod. in einer Kältemischung erhält man eine größtenteils unterhalb  $40^\circ$  sd., hauptsächlich Siliciumchloroform darstellende Flüssigkeit. L. CAMBI(2).

	CAMBI							
	α)			β)			γ)	
Si	46.97	47.36		47.35	46.71		46.95	47.06
S	53.03	53.15	52.59	53.49	53.08	52.44		52.73
SiS	100.00	100.51		100.84	99.79			99.79

α) und β) schwarzes amorphes  $\text{SiS}$ ; α) Prod. der ersten Darst., β) nach drei Sublimationen. γ) gelbe Form. CAMBI(1).

B.  $\text{SiS}_2$ . *Siliciumdisulfid*. — Zu S. 178, Z. 2 v. u. — Das weiße zuerst von BERZELIUS dargestellte Siliciumsulfid ist als  $\text{SiS}_2$  festgestellt worden. RANKIN u. REVINGTON.

Zu S. 179, Z. 19 v. u. — 9. Beim Zusammentreffen von  $\text{FeS}$  und  $\text{SiO}_2$  unter dem Lichtbogen erhält man eine so reichliche Entw. von  $\text{SiO}_2$ , daß eine direkte Verdampfung dieser Verb. nicht angenommen werden kann, sondern eine Rk. des Ferrosiliciums mit  $\text{FeS}$  unter B. von  $\text{SiS}_2$ , das verdampft und sich an der Luft sofort oxydiert. Diese Rk. spricht auch für die B. von  $\text{SiS}_2$  im Elektrostahlofen. R. AMBERG (*St. u. Eisen* 29, 176; *C.-B.* 1909 I, 799). Vgl. a. B. NEUMANN (*St. u. Eisen* 29, 355; *C.-B.* 1909 I, 1615). — 10. B. bei der Entschwefelung des Eisens: FIELDING (*Chem. N.* 100, 14; *C.-B.* 1909 II, 1086).

Zu S. 179, Z. 3 v. u. — Bildet beim Erhitzen mit Natriumformiat (d. h. mit dem dabei naszierenden H) etwas Siliciumhydrid. VOURNASOS (*Compt. rend.* 150, 464; *C.-B.* 1910 I, 1416).

Auf S. 180 hinter C. lies:

D. *Siliciumoxy sulfide*. a)  $\text{SiOS}$ . — Zu S. 180, letzte Zeile von Abschnitt D. — Wurde untersucht von RANKIN u. REVINGTON. [Nähere Angaben fehlen.]

Auf S. 180 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

b)  $\text{SiO}_2\text{S}$ . — Wurde untersucht von RANKIN u. REVINGTON. [Nähere Angaben fehlen.]

## Silicium und Fluor.

A. *Siliciumfluoride*. b)  $\text{SiFl}_4$ . *Siliciumtetrafluorid*.  $\beta$ ) *Physikalische Eigenschaften*. — Zu S. 182, Ende des zweiten Absatzes. — Das Spektrum im Geißlerrohr ist ein Bandenspektrum, dessen Struktur besonders deutlich im Magnetfelde zu erkennen ist. Der Zeemann-Effekt ist für einige Gruppen normal, für andere anormal. A. DEFOUR (*Compt. rend.* **146**, 810; *C.-B.* **1908** I, 2009).

B.  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ . *Silicofluorwasserstoffsäure*. — Gleich hier hinter ist auf S. 184 einzufügen. — Bis vor kurzem . . .

a) *Wasserfrei*. — Man läßt auf  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SiFl}_6$  bei verhältnismäßig niedriger Temp. Cl unter völligem Ausschluß von W. wirken. E. EBLER u. E. SCHOTT (*J. prakt. Chem.* [2] **81**, (1910) 556).

b) *Wässrige Lösung*. — So lies auf S. 184 statt a) *Wässrige Lösung*, und weiter statt „b), c), d)“ im Hauptteil „c), d), e)“.

$\gamma$ ) *Eigenschaften*. — Zu S. 186, Z. 2 v. u. — Die Wärmetönung beim Auflösen von  $\text{SiO}_2$  in HFl ist größer als beim Auflösen von Borsäure. FRANZ FISCHER u. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, 302; *C.-B.* **1910** II, 943).

Zu S. 187, Z. 13 v. o. — Einw. der Radiumemanation auf  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ : ROMSAY u. USHER (*Ber.* **42**, 2930; *C.-B.* **1909** II, 1524). ROMSAY (*J. Chem. Soc.* **95**, 624; *C.-B.* **1909** II, 326; *Am. Chem. J.* **42**, 150; *C.-B.* **1909** II, 1524).

Zu S. 187, Ende des zweiten Absatzes. — Verwendung und Wiedergewinnung in Zuckerfabriken und Brennereien: L. RIVIÈRE (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **25**, (1907) 603; *C.-B.* **1908** I, 900). — Das Desinfektionsmittel *Montanin* enthält 28% bis 30%  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ , davon etwa 90% frei. H. SCHNEGG (*Z. ges. Brauw.* **30**, 407; *C.-B.* **1907** II, 1005).

d) *Silicofluoride*. — Zu S. 188, Z. 4 im zweiten Absatz. — Die isomorphen Silicofluoride sind nur begrenzt mischbar bei großen Unterschieden der Mol.-Vol. So bilden zwar  $\text{NiSiFl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , und  $\text{ZnSiFl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , eine kontinuierliche Mischungsreihe, nicht aber  $\text{CoSiFl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSiFl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , vielmehr enthalten die Misch-Kristalle auf Seiten des Co-Salzes bis 70% des Cu-Salzes, auf der des Cu-Salzes bis 10% des Co-Salzes. Das spez. Gew. ist zuweilen bei Salzen der Elemente mit höherem At.-Gew. kleiner als bei denen der Elemente mit niedrigerem At.-Gew. (z. B. hat  $\text{NiSiFl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  D. 2.134,  $\text{CoSiFl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  D. 2.087). B. GOSSNER (*Ber.* **40**, 2373; *C.-B.* **1907** II, 503).

F. *Ammoniumsilicofluoride*. b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SiFl}_6$ . — Zu S. 189, Z. 2 v. u. — Wahrscheinlich diese Zus. hat der *Kryptohalit*. In den Ausbrüchen des Vesuvus von 1872 auf Kristallen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in rosafarbenen kleinen, wahrscheinlich dodekaedrischen zerfließlichen Kristallen. SCACCHI (*Contr. minér. per service alla storia dell'incendio Vesuv, del mese di aprile 1872*, II, 28; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 130).

Auf S. 190, Z. 9 v. o. lies folgendermaßen. — Dimorph, kubisch und hexagonal. MARIIGNAC. Die kubische Modifikation wird aus wss. Lsg. über  $13^\circ$  in Oktaedern mit Würfel erhalten. B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 501).

Zu S. 190, Z. 11 v. o. — Statt „Tope“ lies „Topsöe“.

Zu S. 190, Z. 15 v. o. — Statt „aus Lsgg. unter  $12^\circ$ “ lies: aus Lsgg. unter  $5^\circ$  rein, gegen  $12^\circ$  neben der kubischen Modifikation.

Zu S. 190, Z. 22 v. o. — D. der kubischen Modifikation 2.011, der hexagonal-holoedrischen 2.152. B. GOSSNER.

Zu S. 190, Z. 22 v. o. — Beide Modifikationen scheinen bei gewöhnlicher Temp. in festem Zustande beliebig lange nebeneinander zu bestehen. Wird

die hexagonale Modifikation lange auf dem Wasserbade erhitzt, so zerfällt sie langsam zu einem Pulver unter wahrscheinlicher Umwandlung in die kubische. Die Umwandlung (zu einem grobkörnigen einfach brechenden Aggregat) erfolgt in einiger Zeit sicher beim Erhitzen einiger Kristalle mit einigen Tropfen W. im Reagensglase auf dem Wasserbade. B. GOSSNER.

Auf S. 191 ist hinter den ersten Absatz einzufügen:

G. *Hydrazinsilicofluorid*.  $N_2H_4 \cdot H_2SiF_6$ . — Durch Vermischen von 1 Mol. Hydrazinhydrat in etwa 50%ig. wss. Lsg. mit 1 Mol. reiner  $H_2SiF_6$  in etwa 20%ig. wss. Lsg. und Zusatz von etwa 5 Vol. A. Waschen mit abs. A. Trocknen über  $H_2SO_4$  in der Leere. Ausbeute fast theoretisch. — Feinkristallinisch. Schm. bei  $186^\circ$  unter Zers. Zerfällt bei der Dest., auch in der Luftleere, in  $SiF_4$  und  $N_2H_4 \cdot 2HF$ . Wesentliche Abspaltung von  $HF$  findet im trockenen Apparat nicht statt. Etwas  $HF$  entsteht nur durch Zers. des  $SiF_4$ . Ll. in W., wl. in Äthyl- und Methylalkohol. E. EBLER u. E. SCHOTT (*J. prakt. Chem.* [2] 81, 552; C.-B. 1910 II, 188).

	Berechnet	EBLER u. SCHOTT			
		Gefunden			
N	15.88	15.6	16.1	15.4	15.5
$H_2SiF_6$	64.68		63.9	64.2	

H. *Hydroxylaminsilicofluorid*.  $(NH_3O)_2 \cdot H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$ . — Man mischt etwa 16%ige wss. Lsgg. von reinem  $H_2SiF_6$  (1 Mol.) mit 25%ig. wss. Lsgg. reinen freien Hydroxylamins (2 Mol.) [Darst. im Original], läßt die klare Mischung in einer Platinschale in der Leere 8 bis 14 Tage stehen, befreit durch Abspülen mit W. von Mutterlauge und trocknet über  $H_2SO_4$  in der Leere. — Kristalle ( $\alpha$ ); aus sd. Methylalkohol umkristallisierbar zu feinen sehr reinen Schüppchen ( $\beta$ ). Fast unl. in abs. Alkohol. E. EBLER u. E. SCHOTT (*J. prakt. Chem.* [2] 78, (1908) 338).

	Berechnet	( $\alpha$ )	EBLER u. SCHOTT		( $\beta$ )	
			Gefunden			
$NH_2OH$	26.77	25.9	26.1	26.3	25.9	26.7
$H_2SiF_6$	58.6			58.6	58.5	

## Silicium und Chlor.

A. *Siliciumchloride*. a) *Von unbekannter Zusammensetzung und Allgemeines*. — So lies auf S. 191, Abschnitt A, a) Zeile 1. Dann ergänze zur letzten Zeile. — Bilden beim Erhitzen mit Natriumformiat (d. h. mit dem naszierenden H) etwas Siliciumhydrid. VOURNASOS (*Compt. rend.* 150, 464; C.-B. 1910 I, 1416). — Aus dem Gemisch von gesättigten Siliciumchloriden, das durch Einw. von dunklen elektrischen Entladungen auf ein Gemisch von trockenem H und  $SiHCl_3$  [vgl. unten bei B.] entsteht, lassen sich durch Fraktionieren bei Ggw. eines indifferenten Gases oder in der Leere die Verbb.  $a^1$ ,  $a^2$ ,  $a^3$ , b), c); d) erhalten. Für die ersteren Verbb. ist auch das Gemenge verwendbar, das durch dunkle elektrische Entladungen auf ein Gemisch von H und  $SiCl_4$ -Dämpfen erhalten wird. Die Rk. scheint auch bei Ggw. von überschüssigem H eine begrenzte zu sein. Dieses Rk.-Prod. ist nicht unwesentlich verschieden von dem aus  $SiHCl_3$  erhaltenen. Hauptsächlich fehlt  $Si_6Cl_{14}$ . BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* 148, 839; C.-B. 1909 I, 1742).

a<sup>1</sup>)  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ . *Perchlorsilicohexan*. — Darst. s. unter a). — Weiße in der Leere bei etwa 200° nicht ohne Zers. sublimierende M. Das Sublimat, anfangs deutlich ausgebildete Kristalle, später eine wachsartige M., schm. bei 170° unter geringer Zers., ist sehr unbeständig an feuchter Luft und wird durch W. sehr schnell unter Abscheidung einer weißen brennbaren Substanz zers. BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* **148**, 839; *C.-B.* **1909** I, 1742).

a<sup>2</sup>)  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ . *Perchlorsilicopentan*. — Darst. s. unter a). — Sehr zähe Fl. Kp.<sub>15</sub> 190°. BESSON u. FOURNIER.

a<sup>3</sup>)  $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ . *Perchlorsilicobutan*. — Zuerst irrtümlich als  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  beschrieben. — Darst. s. unter a). — Farbloses Öl. Kp.<sub>15</sub> 149° bis 151°. Erstarrt noch nicht bei -80°. Bei Best. der DD. im Hg-Dampf in N-Atmosphäre zers. Raucht an der Luft. Wird durch W. schnell unter Abscheidung eines weißen, leicht verbrennlichen, sich beim Reiben häufig entzündenden Prod. zers. BESSON u. FOURNIER.

b)  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ . *Perchlorsilicopropan*. — Zum entsprechenden Abschnitt auf S. 191. — Darst. s. unter a). — Schmp. -67°. Kp. 215° bis 218°. BESSON u. FOURNIER.

c)  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . *Siliciumsesquichlorid oder Perchlorsilicoöthan*. — Zu S. 191, Z. 6 v. u. — 5. Darst. s. unter a). BESSON u. FOURNIER.

Zu S. 191, Z. 1 v. u. — Mol. Diamagnetismus und mol. magnetische Empfindlichkeit: PASCAL (*Compt. rend.* **152**, 862; *C.-B.* **1911** I, 1540).

d)  $\text{SiCl}_4$ . *Siliciumtetrachlorid*. a) *Bildung*. — Zu S. 193, Z. 13 v. o. — 9. S. unter ä). BESSON u. FOURNIER.

β) *Darstellung*. — Zu S. 193, Darst. (1) unter β). — Erhitzt man mit Öl geformte Kugeln von gefällter Kieselsäure und Kienruß nach dem Ausglühen im Porzellanrohr im Verbrennungsofen im Chlorstrom auf helle Rotglut, so erhält man, aber nicht bequem, ein befriedigendes Ergebnis. Verwendet man natürliche amorphe Kieselsäure (sog. Neuburger Kreide) oder künstliche krist., so entsteht  $\text{SiCl}_4$ , aber in einer für die Darst. nicht genügenden Menge. E. LAY (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb.*, *Dissert.*, München [Techn. Hochsch.] **1910**, 13).

Zu S. 193, Darst. (3) unter β). — Das Verf. ist bequem und ergiebig bei folgender Arbeitsweise: Man füllt grob gepulvertes (feines klebt leicht zusammen und erschwert die weitere Einw. von Cl) Ferrosilicium in ein 1.20 m langes Porzellanrohr, sodaß ein Kanal für das Cl bleibt, erhitzt in einem Verbrennungsofen auf helle Rotglut in flottem trockenem Cl-Strom (aus  $\text{KMnO}_4$  und HCl lang anhaltend und gleichmäßig) und kondensiert in einer gekühlten Vorlage mit  $\text{CaCl}_2$ -Rohr. Bei nicht zu heftigem Durchleiten von Cl gelangt fast kein  $\text{FeCl}_3$  in die Vorlage. Ausbeute  $\frac{1}{4}$  l in 1 Stunde. Man entfernt  $\text{FeCl}_3$  durch Fraktionierung, Cl durch mehrtägiges Stehenlassen mit Cu und Trennung des  $\text{CuCl}_2$  durch fraktionierte Dest. unter Auffangen des bei 59° übergehenden Anteils. Schütteln mit Hg, Stehenlassen und Abdestillieren von Hg und  $\text{HgCl}_2$  ist zu teuer. Die B.-Temp. des  $\text{SiCl}_4$  wird durch Ggw. von S herabgedrückt. Bei 300° geht die Rk. ziemlich flott vor sich (schon bei 150° entsteht  $\text{SiCl}_4$ ). Da S wegen der leichten Entstehung (schon bei gewöhnlicher Temp.) und Flüchtigkeit des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bald verschwindet, leitet man das Destillat wiederholt bei 300° mit Cl über das Ferrosilicium, dest. fraktioniert (bei 58° bis 65° hauptsächlich  $\text{SiCl}_4$ , bei 65° bis 130° stark schwefelhaltiges  $\text{SiCl}_4$ , bei 130° bis 136° hauptsächlich  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ; weitere Fraktionierung entfernt den S, der wohl gebunden vorliegt, nicht), läßt die beiden ersten Fraktionen einen Tag über Kupferspähnen stehen, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und dest. bei 59°. Die zweite Fraktion gibt ungleich weniger  $\text{SiCl}_4$  als die erste; die Verarbeitung der dritten lohnt sich nicht. LAY (*Dissert.*, 14). Auch Ggw. von H beschleunigt die Bildung. LAY (*Dissert.*, 19).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 194, Z. 15 v. o. — Ausdehnungsmodulus, spez. Kohäsion, Oberflächenspannung und Molekulargröße: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **65**, (1908) 129; *C.-B.* **1909** I, 888). Zusammenhang der Oberflächenspannung mit dem Binnendruck und van der Waals Größen  $a$  und  $b$ : I. TRAUBE (*Z. physik. Chem.* **68**, 289; *C.-B.* **1910** I, 400). — Theorie der übereinstimmenden Zustände: GOLDHAMMER (*Z. physik. Chem.* **71**, 637; *C.-B.* **1910** I, 2050).

Zu S. 194, Z. 5 v. u. — Molek. Diamagnetismus und molek. magnetische Empfindlichkeit: PASCAL (*Compt. rend.* **152**, 862; *C.-B.* **1911** I, 1540).

δ) *Chemisches Verhalten.* 3. *Gegen Metalle und andere elementare Stoffe.* — Zu S. 196, Z. 8 v. u. — Bei den höchsten Temp. indifferent gegen Kohlenstoff. RUFF (*Ber.* **43**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 181). Wird durch Kohle nur in Ggw. von H zers.; man erhält bei 1700° eine dünne Schicht von  $\text{SiC}_2$ , auf der sich harte Kristalle von Si absetzen; bei 1925° entsteht nur  $\text{SiC}_2$ , in Ggw. von Bzl.-Dampf bildet sich Carbid mit überschüssigem C in wechselnder Menge. PRING u. FIELDING (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1525).

Auf S. 196, Z. 7 v. u. lies:

4. *Gegen Oxyde, Salze und andere anorganische Verbindungen.*

Zu S. 197, Ende des ersten Absatzes. —  $\text{N}_2\text{H}_4$  gibt, wenn nicht verd. unter sehr heftiger Rk., die Verb.(?)  $\text{SiCl}_4, 4\text{N}_2\text{H}_4$  [s. diese weiter unten], gleichgültig, welcher der Stoffe im Überschuß ist. —  $\text{NaNH}_2$  verhält sich ähnlich wie Na; namentlich beim Erhitzen auf 150° findet weit gehende Zers. statt, wobei aus  $\text{SiCl}_4$  ein Teil des Si in elementarer Form abgeschieden wird, und ein Gemenge von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{SiCl}_4, 6\text{NH}_3$  sublimiert. [Einzelheiten im Original.] LAY (*Dissert.*, 70, 62).

B. *Siliciumchloroform.*  $\text{SiHCl}_3$ . a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 198, Ende des ersten Absatzes. — Beim Überleiten von  $\text{SiCl}_4$ -Dämpfen über Calciumhydrid unterhalb Rotglut in geringer Menge. BESSON u. FOURNIER. — Als Hauptprod. bei der Einw. von trockenem HCl auf SiS [s. S. 1265] bei 240° bis 260°. L. CAMBI (*Atti dei Linc.* [5] **20** I, 436; *C.-B.* **1911** I, 264).

c) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 198, Z. 9 von Abschnitt B,c). — Durch Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von trockenem H und  $\text{SiHCl}_3$ -Dämpfen entsteht [vgl. a. unter A,a) (S. 1267)] eine ölige, gelbliche Fl., die aus einem Gemisch von mehr oder weniger kondensierten Siliciumchloriden der Reihe  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  besteht. Auch im langsamen HCl-Strome bilden sich anscheinend geringe Mengen ungesättigter Verbb. [Über den Destillationsrückstand vgl. das Original]. BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* **148**, 839; **149**, 34; *C.-B.* **1909** I, 1742; II, 582). Sättigt man  $\text{SiHCl}_3$  bei etwa  $-80^\circ$  mit reinem, trockenem O, schließt die Röhre und setzt sie einige Tage dem Sonnenlichte aus, so wird O unter Entw. von HCl gebunden, und es entsteht ein Gemisch von Siliciumoxychloriden, in der Hauptsache  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , [S. 1270]. Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn man ozonhaltigen O unter Abkühlen auf mindestens 0° in  $\text{SiHCl}_3$  einleitet. BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* **148**, 1192; *C.-B.* **1909** II, 104).

Zu S. 198, letzte Zeile. —  $\text{NO}_2$  reagiert, selbst bei Abkühlung beider Körper durch ein Gemisch von festem  $\text{CO}_2$  und A., unter heftiger Explosion. Die Rk., bei der  $2\text{NOCl}$  und HCl entstehen, läßt sich gefahrlos machen durch vorheriges Auflösen beider Verbb. in  $\text{CCl}_4$  und Mischen beider Lsgg. bei  $-20^\circ$ . BESSON u. FOURNIER.

Zu S. 199, Z. 1 v. o. —  $\text{SO}_3$  wirkt in der Kälte langsam ein, im Rohr bei 100° explosionsartig unter B. von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{HCl}$ , Schwefeloxo-

chloriden und hochmolekularen Siliciumoxychloriden. [Näheres und besondere Beobachtungen in einem einzelnen Fall im Original.] BESSON u. FOURNIER.

Zu S. 199, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Geschm.  $\text{CrO}_3$  wirkt bei gewöhnlicher Temp. nur mäßig ein, wobei unter Rotfärbung der Fl.  $\text{HCl}$  und Chromylchlorid entsteht. Im Rohr bei  $100^\circ$  bilden sich  $\text{Cr}_3\text{OCl}_7$  [s. dieses] und Siliciumoxychloride, darunter  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  [s. unten]. BESSON u. FOURNIER.

C. *Silicomethylenchlorid*.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . — Zu Abschnitt C. auf S. 199. — Darst. und meiste Eigenschaften wie bei  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  [s. unten]. — Bei der Darst. bildete sich einmal, wahrscheinlich aus einer schwefelhaltigen Beimengung des amorphen Si, eine bei etwa  $-25^\circ$  sd. Verb., die bei der Zers. durch W.  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelte. — Kp. gegen  $+12^\circ$ . Durch dunkle elektrische Entladungen entstehen in der Hauptsache nur gesättigte Siliciumchloride. BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* **148**, 555; *C.-B.* **1909** I, 1225).

*Auf S. 199 ist vor Abschnitt D. einzufügen:*

Cl. *Silicomethylchlorid*.  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ . — Entsteht gemeinsam mit Verb. C. beim Überleiten von  $\text{HCl}$ -Gas über amorphes Si bei verhältnismäßig niedriger Temp.; nicht beim Überleiten von  $\text{SiCl}_4$ -Dämpfen über Calciumhydrid [vgl.  $\text{SiHCl}_3$  (S. 1269)]. — Farblose sehr bewegliche Fl. Kp. gegen  $-10^\circ$ . Bildet mit Luft explosive Gasmische. Verhält sich gegen dunkle elektrische Entladungen wie  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Wird durch W. und Alkalien unter Entw. von H zers. BESSON u. FOURNIER.

D. *Siliciumoxychloride*. a)  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ . — Zu S. 199, Z. 3 v. u. — 3. Entsteht neben anderen Siliciumoxychloriden bei der Einw. von O oder  $\text{CrO}_3$  auf  $\text{SiHCl}_3$ . [Näheres s. dort und im Original.] BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* **148**, 1192; *C.-B.* **1909** II, 104).

c) *Verbindung von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{HCl}$ [?]*. — Zu S. 200, Z. 10 v. u. — Chlorhaltige Kieselsäure gibt im Verbrennungsrohr und im Gebläse, also in der Hitze, nur einen Teil des Cl ab, sofort aber praktisch, auch nach dem Glühen, fast sämtliches, wenn sie mit W. gekocht wird. Bei Temp. über  $1000^\circ$  wird Cl völlig ausgetrieben. JORDIS (*J. prakt. Chem.* [2] **81**, 289; *C.-B.* **1910** I, 1576).

*Auf S. 200 lies hinter Abschnitt D.:*

E. *Silicium, Chlor und Stickstoff*.  $\text{Si}_5\text{N}_6\text{Cl}_2$ . — Diese Verb., der zuerst die Formel  $\text{Si}_8\text{HN}_{10}\text{Cl}_3$  gegeben wurde, wollen SCHÜTZENBERGER u. COLSON (*Compt. rend.* **92**. (1881) 1508) durch Erhitzen von  $\text{SiCl}_4, 6\text{NH}_3$  in H erhalten haben [S. 175]. Sie hatten aber wohl ein Gemenge von  $\text{SiCl}_4, 6\text{NH}_3$  mit  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$  in Händen. Durch längeres und stärkeres Erhitzen entsteht eine chlorfreie Verb.,  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$  [S. 1263]. LAT (*Dissert.*, 51).

F. *Silicium, Chlor, Stickstoff und Wasserstoff*. a)  $\text{Si}(\text{NH})_2, 2\text{HCl}$ . — Nun folgt Abschnitt E. von S. 200.

b) *Siliciumtetrachlorid-Hydrazin*.  $\text{SiCl}_4, 4\text{N}_2\text{H}_4$ [?]. — Man läßt auf die milchige Emulsion von  $\text{N}_2\text{H}_4$  in trockenem Bzl. (10 g in 300 ccm) eine Lsg. von  $\text{SiCl}_4$  in Bzl. (20 g in 200 ccm) in einem mit  $\text{CaCl}_2$ -Rohr versehenen Kolben wirken, gießt von dem unter schwacher Erwärmung entstehenden Nd. die Fl. ab, dekantiert mehrere Male mit wasserfreiem Bzl., wäscht mit diesem in trockenem H [Apparatur im Original], preßt schnell auf Thon und läßt mehrere Tage über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuumexsikkator stehen. Es ist gleichgültig, ob man  $\text{N}_2\text{H}_4$  oder  $\text{SiCl}_4$  im Überschuß verwendet. Ohne Verd. durch Bzl. ist die Rk. sehr heftig. — Weißes, sich rauh anfühlendes Pulver aus gröblich konglomerierten Körnern. Bei 180-facher Vergrößerung ungefähr gleich viel doppelbrechende Nadeln ( $\text{N}_2\text{H}_4, 2\text{HCl}$ ) und rundliche amorphe Teile ( $\text{Si}(\text{N}_2\text{H}_2)_2$ ?). die durch organische Lösungsmittel nicht zu trennen sind. Liefert beim

Erhitzen an der Luft unter Entw. weißer Dämpfe  $\text{SiO}_2$  (quantitativ). Äußerst hygroskopisch; verwandelt sich an der Luft zunächst in eine sirupöse M., die zu einem Gemenge von  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  (Nadeln) und amorpher Kieselsäure eintrocknet. W. zers. schnell zu  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . — An freier Base gef. 20.06, 19.45, 21.63, 19.88%  $\text{N}_2\text{H}_4 = 2$  Mol. auf 1 At. Silicium. LAY (*Dissert.*, 70).

	(α)		LAY				(β)	Mittel
			Mittel					
Si	9.30	9.18	9.24	9.25	9.53		9.39	
Cl	47.24	47.48	47.36	46.32	45.92		46.12	
$\text{N}_2\text{H}_4$	42.60	42.05	42.73	43.14	43.93	43.82	43.63	
$\text{SiCl}_4 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4$			99.33				99.14	

(α) wurde mit überschüssigem  $\text{SiCl}_4$ , (β) mit überschüssigem Hydrazin dargestellt. LAY.

c) *Siliciumtetrachlorid-Ammoniak*. α)  $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ . — Zu S. 200, letzte Zeile. — Geht bei längerem Erhitzen in O-freier Atmosphäre auf  $900^\circ$  bis  $1000^\circ$  in  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$  [S. 1263] über. LAY. [Vgl. a. vorher.]

Zu S. 201, hinter Z. 3 v. o. — Für die Einheitlichkeit der Verb. spricht, daß durch Erhitzen in H kein chlorfreies Prod. zu erhalten ist, für die Ansicht, daß ein Gemenge von  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  mit  $4\text{NH}_4\text{Cl}$  vorliegt, daß VIGOUROUX u. HUGO sämtliches Cl durch Behandeln mit fl.  $\text{NH}_3$  [vgl.  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  auf S. 175] gewaschen konnten. Doch ist letzteres kein zwingender Beweis, da das fl.  $\text{NH}_3$  unter Druck bei  $80^\circ$  bis  $90^\circ$  angewendet wurde, also chemisch wirken konnte unter Abspaltung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , das in Lsg. in fl.  $\text{NH}_3$  fortgeführt wurde. LAY (*Dissert.*, 33). — Die von der Zus. der Br-Verb. abweichende Formel wurde bestätigt. BESSON (*Compt. rend.* 100, (1890) 240).

β)  $\text{SiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ . — Zu S. 201, vor Abschnitt G. — Das durch Einw. von  $\text{NH}_3$ -Gas auf die Lsg. von  $\text{SiCl}_4$  in Benzol in trockner N-Atm. erhaltene Prod. von vorstehender Rohformel ist ein Gemenge von  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . LENGFELD (*Am. Chem. J.* 21, 531; *C.-B.* 1899 II, 173).

G. *Siliciumchlorosulfid*.  $\text{SiSiCl}_2$ . — Zu S. 201, Z. 4 von Abschnitt G. — Entsteht wohl als Nebenprod. bei Einw. von Cl auf ein Gemenge von Ferrosilicium und S [vgl.  $\text{SiCl}_4$  (S. 1268)]. LAY.

## Silicium und Brom.

Auf S. 202 lies Abschnitt A. folgendermaßen und füge ein:

A. *Niedere Siliciumbromide*. a)  $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ . — Wie  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ . — F. anscheinend  $185^\circ$  unter Zers. Sublimiert in der Luftleere. BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* 152, 603; *C.-B.* 1911 I, 1275).

b)  $\text{Si}_3\text{Br}_8$ . — Wie  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ . — F.  $133^\circ$ . Sublimiert in der Luftleere in kleinen sehr glänzenden Kristallen. BESSON u. FOURNIER.

c)  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ . — Zu S. 202, Z. 5 von Abschnitt A. — Aus  $\text{SiHBr}_3$  durch dunkle elektrische Entladungen. — Weiße Kristallmasse. F.  $95^\circ$ , Kp.  $265^\circ$ . BESSON u. FOURNIER.

B. *Siliciumtetrabromid*.  $\text{SiBr}_4$ . a) *Bildung und Darstellung*. — Zu S. 202, Z. 7 von Abschnitt B, a). — Die Ausbeute beim Erhitzen von frisch gefällter, mit C gemengter Kieselsäure in Bromdämpfen ist gering. LAY.

Zu S. 202, Abschnitt B, a) vorletzte Zeile. — Man läßt Bromdampf bei  $60^\circ$  in Ggw. von H auf Ferrosilicium wirken. Apparatur wie bei  $\text{SiCl}_4$  [S. 1268]. Man füllt den Apparat zunächst vollständig mit H und schaltet dann den H-Strom auf einen mit Br gefüllten Kolben um. Er kann bei 1,2 m langer Ferrosilicium-Schicht und auf  $60^\circ$  erwärmtem Br fließend sein, und doch wird sämtliches Br von Si und Fe gebunden. Der größte Teil des  $\text{FeBr}_3$  bleibt im Rohr. Ausbeute in 2 Stunden etwa 100 cem Rohprod. Die Reinigung von Br ist viel schwieriger als bei  $\text{SiCl}_4$ . Man digeriert nach dem Fraktio-

nieren längere Zeit mit Hg im Ölbad, leitet bei 60° trocknen H durch, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, wobei außer Br etwas SiBr<sub>4</sub> entweicht, und sich an den Glaswandungen ein brauner Überzug (wohl FeBr<sub>3</sub>) abscheidet, schüttelt nochmals mit Hg und dest. bei 154°. Bei Ersatz von H durch N verläuft die Rk. wesentlich träger; die beschleunigende Wrkg. von H ist vielleicht auf teilweise B. von HBr zurückzuführen. Benutzt man HBr von Anfang an, so entsteht viel Siliciumbromoform. E. LAY (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] 1910, 17). — Beim Überleiten eines ziemlich schnellen Stromes von trockenem HBr-Gas über amorphes Si bei etwa Rotglut und Fraktionieren. Ausbeute etwa 90%. [Vgl. vorher.] — Aus SiHBr<sub>3</sub> durch Einw. dunkler elektrischer Entladungen in heftiger Reaktion. BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* 151, (1910) 1055; *C.-B.* 1911 I, 287).

c) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 203, Z. 1 v. o. — Die Dämpfe sind gegen dunkle elektrische Entladungen bei Ggw. von H (im Gegensatz zu SiCl<sub>4</sub>) fast vollkommen beständig. BESSON u. FOURNIER.

Zu S. 203, Z. 11 v. o. — Kühlt man das Rk.-Gefäß oder verd. man die aufeinander wirkenden Stoffe durch indifferente Lösungsmittel oder Gase, so entsteht SiBr<sub>4</sub>.6NH<sub>3</sub> [s. dieses weiter unten]. LAY.

C. *Silicobromoform.* SiHBr<sub>3</sub>. — Zu S. 203, Z. 4 von Abschnitt C. — Als hauptsächliches Nebenprod. neben SiBr<sub>4</sub>. BESSON u. FOURNIER. Läßt sich nicht analog SiHJ<sub>3</sub> [S. 1274] erhalten, da die Sdpp. des Bzl. und SiHBr<sub>3</sub> zu nahe beieinander liegen. RUFF (*Ber.* 41, (1908) 3738).

Zu S. 203, Z. 12 von Abschnitt C. — Kp. 110° bis 112°. BESSON u. FOURNIER.

*Auf S. 203 ist vor Abschnitt E. einzufügen:*

D<sup>1</sup>. *Silicomethylenbromid.* SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. — Bei sorgfältigem Fraktionieren des Rk.-Prod. aus Si und HBr [vgl. oben bei SiBr<sub>4</sub>]. — Farblose, stark rauchende, an der Luft selbstentzündliche Fl. Kp. etwa 75°. BESSON u. FOURNIER.

D<sup>2</sup>. SiH<sub>3</sub>Br[?]. — In der unterhalb 75° sd. Fraktion des Rk.-Prod. aus Si und HBr [vgl. oben bei SiBr<sub>4</sub>]. Es dürfte ein Gemisch aus SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und SiH<sub>3</sub>Br vorliegen, und der Kp. des letzteren zwischen 30° und 40° liegen. BESSON u. FOURNIER.

*Auf S. 203, Z. 4 v. u. lies:*

F. *Siliciumtetrabromid-Ammoniak.* a) SiBr<sub>4</sub>.6NH<sub>3</sub>. — Die Rk.-Wärme zwischen SiBr<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> wird gemäßig. — 1. Am besten arbeitet man in H-Atm. Man nimmt als Rk.-Gefäß eine trockne dreifach tubulierte so geräumige Flasche, daß die Luftkühlung genügt, führt durch die beiden äußeren Tuben etwa 1 cm weite |--Röhren, die Glasstäbe zur Beseitigung von Verstopfungen enthalten, bis in die Mitte des Gefäßes, setzt in den mittleren Tubus ein weites aufrechtes Kühlrohr mit anschließendem Natronkalkröhrchen, füllt durch die eine |--Röhre das Rk.-Gefäß völlig mit NH<sub>3</sub> (aus einer Bombe, mit Natronkalk getrocknet), läßt durch die andere H, der 50° w. SiBr<sub>4</sub> durchstrichen hat, treten und reguliert die Geschwindigkeit beider Gasströme so, daß NH<sub>3</sub> immer im Überschuß ist. Es entstehen weiße Dämpfe, die sich sehr langsam kondensieren. — 2. Ein weniger homogenes Prod. erhält man durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf SiBr<sub>4</sub> in Bzl.-Lsg. Man läßt in einem 1 l-Kolben zwei |--Röhren, eine weite mit Glasstab bis nahe zum Boden, eine engere zur Herst. eines H-Abschlusses bestimmte bis dicht unter den Stopfen treten, bringt in den Kolben 1 l mit Na getrocknetes Bzl., dest. 20 bis 30 ccm SiBr<sub>4</sub> hinein und leitet 4 bis 5 Stunden NH<sub>3</sub> so schnell ein, daß die Blasen gerade noch gezählt werden können. Man gießt den größten Teil des Bzl. ab und entfernt den Rest entweder (α), indem man unter Durchleiten von H

zur Trockne dest. und dann noch mehrere Stunden in der Leere von 15 bis 20 mm auf 80° erhitzt, oder (β) durch Auswaschen mit Bzl. und wasserfreiem Ae. unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit [Apparatur im Original] und zwei- bis dreistündiges Durchsaugen trockner Luft. Wegen der Umständlichkeit der Entfernung des Bzl. ist eine geringe Zers. durch die Luftfeuchtigkeit nicht zu vermeiden. Dem, namentlich nach (α), gereinigten Prod. ist organische Substanz (Geruch, Abscheidung von C beim Erhitzen) beigemischt. — 3. Am wenigsten homogen ist das durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf SiBr<sub>4</sub> direkt erhaltene Prod. Apparatur wie bei (2), nur reicht das weitere Rohr bis zur Mitte des Kolbens. Man dest. 10 bis 20 ccm SiBr<sub>4</sub> in das Rk.-Gefäß, stellt dieses in eine Kältemischung aus Eis und NaCl und läßt unter H-Abschluß einen ziemlich flotten NH<sub>3</sub>-Strom eintreten. Ist nach 4 bis 5 Stunden der Gefäß-Inhalt zu einer weißen M. erstarrt, so wird noch so lange NH<sub>3</sub> eingeleitet, bis es unabsorbiert entweicht. Prod. zum Teil pulvrig, zum Teil kompakt. LAY (*Dissert.*, 19).

Weißes leichtes Pulver, nach (1) bei 180-facher Vergrößerung völlig homogen, amorph. Riecht infolge langsamer Zers. durch Luftfeuchtigkeit stark ammoniakalisch. D.<sup>17</sup> 2.307 (Mittel aus 2.303, 2.316, 2.302). Bei heftigem und langem Glühen wird Br vollständig, NH<sub>3</sub> zum größten Teil entfernt; das SiO<sub>2</sub> hält Spuren von N sehr fest, sodaß sich beim Erhitzen auch geringe Mengen sehr beständiger Si-N-Verbb. bilden müssen; im Strom von N und H dauert die völlige Entfernung des Br bei 1000° bis 1100° 5 bis 6 Stunden; nach achtstündigem Erhitzen auf 300° in der Leere bei 20 bis 25 mm enthält das Prod. noch 14% Br. Wesentlich leichter kann Br durch Erhitzen auf 900° im NH<sub>3</sub>-Strom entfernt werden. [Vgl. Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H (S. 1263).] Auch durch Erhitzen in CO<sub>2</sub> auf helle Rotglut entsteht ein bromfreies Prod., das oberflächlich schwarzen Anflug von C zeigt. — PbO<sub>2</sub> wird beim Erhitzen zu Pb reduziert unter Entweichen von Br und eines nach Pikrinchlorid riechenden Gases. KClO<sub>3</sub> gibt beim Erhitzen eine heftige Rk., die ohne Wärmezufuhr weiter verläuft, und viel Br entwickelt. — W. spaltet schon in der Kälte, schneller beim Kochen, 2 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 7.32, 7.16, 7.62, 7.43, 7.17, 7.31, 7.71, 7.64%) ab und bildet NH<sub>4</sub>Br und Si(OH)<sub>4</sub>. KOH oder NaOH treiben beim Kochen NH<sub>3</sub> völlig aus und bilden eine klare Lsg. von Alkalisilikat und -bromid. — Konz. HNO<sub>3</sub> reagiert sehr lebhaft unter Entw. von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Br. Beim Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird Br in elementarer Form völlig ausgetrieben, wobei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Teil zu SO<sub>2</sub> reduziert wird: SiBr<sub>4</sub>.6NH<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Si(OH)<sub>4</sub> + 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2Br<sub>2</sub> + 2SO<sub>2</sub>. LAY (*Dissert.*, 35).

	LAY											
	nach (1)			(2, α)			(2, β)			(3)		
	Mittel			Mittel			Mittel			Mittel		
Si	6.31	6.45	6.38	7.45	7.21	7.33	6.54	6.38	6.46	6.42	6.26	6.34
Br	70.72	70.38	70.55	68.41	68.01	68.21	70.68	70.32	70.50	70.34	70.96	70.65
NH <sub>4</sub>	22.56	22.68	22.62	21.62	21.86	21.74	22.55	22.37	22.46	22.63	22.51	22.57
SiBr <sub>4</sub> .6NH <sub>3</sub>	99.55			97.28			99.42			99.56		

Der an 100 nach (2, α) fehlende Rest ist SiO<sub>2</sub> und organische Substanz; nach (2, β) nur Spuren von letzterer. Es ist Si : Br : NH<sub>3</sub> nach (1) = 1 : 3.93 : 5.98, nach (2, α) 1 : 3.30 : 4.95, nach (2, β) = 1 : 3.93 : 5.92, nach (3) = 1 : 4.09 : 6.14. LAY (*Dissert.*, 28).

b) SiBr<sub>4</sub>.7NH<sub>3</sub>. — Zu den Angaben auf S. 203 ist am Schlusse der Seite zuzufügen. — Die Darst.-Weisen unter a) ergeben keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von b). LAY (*Dissert.*, 33).

H. *Siliciumchlorobromide*. — Hier hinter ist auf S. 204 einzufügen:

a<sup>0</sup>) *Allgemeines*. — Ein Gemisch von 1 Mol. SiCl<sub>4</sub> und 2 At. Br mit H gibt durch dunkle elektrische Entladungen ein Gemenge von SiCl<sub>3</sub>Br, SiCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und SiClBr<sub>3</sub>. SiCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> herrscht vor und erleidet in Ggw. von H durch dunkle elektrische Entladungen gleichzeitig Kondensation und Spaltung in

$\text{SiCl}_3\text{Br}$  und  $\text{SiClBr}_3$ . Wiederholte Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf das Gemisch der Chlorobromide  $\text{SiX}_4$  in Ggw. von H liefert ein nicht zu trennendes Gemisch von Chlorobromiden der Formel  $\text{Si}_2\text{X}_6$ . BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* **152**, 603; *C.-B.* **1911** I, 1275).

### Silicium und Jod.

A. *Siliciumjodide*. c)  $\text{SiJ}_4$ . — Zu S. 206, Z. 7 von Abschnitt c). — Wird aus Si und J leicht erhalten, wenn man eine 59 cm lange Röhre je 12 cm von den Enden entfernt leicht nach unten biegt, in dem mittleren horizontalen Teil Si auf  $500^\circ$ , das eine umgebogene Ende mit dem J auf  $180^\circ$  erhitzt und das andere umgebogene Ende auf  $15^\circ$  hält. M. GUICHARD (*Compt. rend.* **145**, (1907) 807; *C.-B.* **1908** I, 7). — Bleibt als Hauptbestandteil des festen Rückstandes beim Erhitzen von  $\text{SiHJ}_3$  bis gegen  $300^\circ$  und kann aus diesem (in regulären Oktaedern oder in Würfeln kristallisierend) absublimiert werden. RUFF (*Ber.* **41**, (1908) 3738). — [Bei GUICHARD und RUFF keine Analysen.]

B. *Siliciumjodoform*.  $\text{SiHJ}_3$ . — Zu S. 207, Z. 1 v. o. — Durch Aufschlänmen von  $\text{SiNH}$  [S. 176 u. 1265] in gut gekühltem  $\text{CS}_2$  und Einleiten von wasserfreiem  $\text{HJ}$  nach  $\text{SiNH} + 4\text{HJ} + \text{NH}_4\text{J}$ .  $\text{NH}_4\text{J}$  kann durch Abfiltrieren entfernt werden.  $\text{SiHJ}_3$  bleibt beim Eindampfen der  $\text{CS}_2$ -Lsg. neben etwas  $\text{SiJ}_4$  zurück und wird durch Dest. in der Luftleere völlig rein erhalten. Ausbeute 16 g  $\text{SiHJ}_3$  aus 12 g  $\text{SiNH}$ . — Man läßt unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lsg. von 25 g  $\text{SiHCl}_3$  in 150 ccm wasserfreiem Bzl. zu einer Lsg. von 125 g frisch dest. Anilin in 300 ccm Bzl. unter kräftigem Schütteln einlaufen, filtriert noch warm vom ausgeschiedenen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  ab und leitet in die Lsg., die  $\text{SiH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$  enthält, unter kräftigem Schütteln  $\text{HJ}$  ein. Das Filtrat wird im  $\text{CO}_2$ -Strom unter vermindertem Druck fraktioniert. [Einzelheiten im Original.] Ausbeute 60% bis 65% der ber. — Farblose Fl. D.<sup>20</sup> 3.286. Erstarrt bei  $8^\circ$ . Zers. sich beim Erhitzen über  $150^\circ$  allmählich unter Entw. von H und eines flüchtigen noch jodhaltigen Siliciumhydrids. Sdp.<sub>760</sub> der Fl. etwa  $220^\circ$ , der Dämpfe etwa  $205^\circ$ . Bei längerem Sieden steigt die Temp. von Dampf und Fl. allmählich bis gegen etwa  $300^\circ$ . Der Rückstand besteht dann nach dem Erkalten hauptsächlich aus festem  $\text{SiJ}_4$  [s. oben]. Unter vermindertem Druck unzers. destillierbar. Kp.<sub>14</sub> etwa  $106^\circ$ , Kp.<sub>22</sub> etwa  $111^\circ$ , Kp.<sub>67</sub> etwa  $132^\circ$ , Kp.<sub>122</sub> etwa  $155^\circ$ . Setzt sich bei gewöhnlicher Temp. mit O langsam unter Ausscheidung von J um, wobei es wahrscheinlich vorübergehend ein in Siliciumjodoform l. Oxyjodid bildet. An der Luft brennbar. Dampf mit Luft erst bei höherer Temp. explosiv. Dabei Verbrennung zu  $\text{SiO}_2$ , J und  $\text{H}_2\text{O}$ . — Bildet unter der Einw. von Feuchtigkeit Silicoameisensäure. Mit Bzl. und  $\text{CS}_2$  in jedem Verhältnis mischbar. — Gef. 6.98% Si, 0.25 H, 92.50 J, Summe 99.73 (ber. 6.92, 0.24, 92.83). RUFF (*Ber.* **41**, (1908) 3738).

C. *Siliciumchlorojodide*. a) *Allgemeines*. — Zu S. 207, Z. 3 v. o. — Darst. wie bei den Chlorobromiden [S. 1273]. Man ersetzt J besser durch  $\text{HJ}$ . BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend.* **152**, 603; *C.-B.* **1911** I, 1275).

## Silicium und Phosphor.

B. *Siliciumphosphate, Silicophosphorsäuren.* b)  $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ . *Bzw.  $\text{SiO}(\text{PO}_3)_2$ . Silicylmetaphosphat.* — Hier hinter ist auf S. 208 zuzufügen:

α) *Wasserfrei.* — Zu S. 209, hinter Z. 3 v. o. — Entsteht bei der Einw. von Phosphorsäuren auf Glas oder seine einzelnen Bestandteile. [Näheres im Original]. — 1. Am leichtesten durch Erhitzen von fein gepulvertem  $\text{SiO}_2$  im Quarzglas-Rohr mit überschüssiger Metaphosphorsäure. Glas- und Platingefäße sind ungeeignet. Es bildet sich zunächst eine klare in der Hitze leicht fl. Lsg. von  $\text{SiO}_2$  in Metaphosphorsäure, bei weiterem Erhitzen die Verb. — 2. Aus den verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure (krist. Quarz, Bergkristall), dem glasartigen, aus dem Schmelzfluß erhaltenen Quarz, oder auch aus wasserhaltigem Kieselsäuregel und Phosphorsäure. — 3. Durch Erwärmen eines Gemisches von  $\text{SiCl}_4$  mit Phosphorsäure im Platinschälchen. Offenbar bildet sich primär mit dem W. der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zuerst Kieselsäure [weißer unl. Körper], die durch Phosphorsäure in b, α) übergeführt wird. — Kristallinische Struktur. Bei 600- bis 700-facher Vergrößerung feine Stäbchen, vielfach auch sechseckige Scheiben, in manchen Präparaten vorwiegend Oktaeder. Im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, zers. zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Verliert schon bei Temp. des Bunsenbrenners die kristallinische Struktur unter teilweiser Abgabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Enthält nach  $1\frac{1}{2}$ -ständigem Glühen im Platintiegel 33.6%  $\text{SiO}_2$  und 66.3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . In diesem Zustande durch W. leicht angreifbar unter Lsg. von  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das krist. ist gegen sd. W. beständig. Beim Glühen im Wasserdampfströme verflüchtigt sich  $\text{P}_2\text{O}_5$ , in 165 Min. [Einzelzahlen im Original] etwa 34%. Sehr beständig gegen starke Säuren. Wird durch HFl zerstört. Bei gleichzeitigem Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erhitzen auf dem Wasserbade völlige Zers. ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Wird durch Kochen mit NaOH oder Schmelzen mit der mehrfachen Menge Kaliumnatriumkarbonat aufgeschlossen. — Gef. (Mittel) 30.0%  $\text{SiO}_2$ , 70.0  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 29.84, 70.16). HÜTTNER (*Z. anorg. Chem.* 59, 216; *C.-B.* 1908 II, 927).

β) *Wasserhaltig.* — Scheidet sich zunächst aus mit Silicylphosphat übersättigter Lsg., wie man sie bei Darst. (1) unter α) jenseits 400° erhält, beim Erkalten ab. — *Amorph.* Geht bei weiterem Erhitzen in α) über. Ll. in W. Aus der Lsg. beim Eindampfen klares Phosphorsäure-Kieselsäuregel. Nicht genauer untersucht. HÜTTNER.

## Silicium und Kohlenstoff.

A. *Siliciumkarbide.* a) *Amorphes.* — Zu S. 211, hinter dem zweiten Absatz. — δ) Erwärmt man die rohe Verb. C, a, α) [S. 1276] (8 g) mit wss. KOH (10 g in 50 ccm W.) bis zum Aufhören der Gasentw. (mehrere Stunden) und läßt den Rückstand mehrere Wochen mit verd. HFl (100 g konz. und 200 g W.) stehen, so erhält man ein schön grünes Prod. von etwa der Zus. SiC. — Gef. 64.81% Si, 28.79 C, 1.74 N. 2.10 Al + Fe, 0.08 Cu, 2.48 O (aus der Differenz). L. WEISS u. TH. ENGELHARDT (*Z. anorg. Chem.* 65, (1909) 95).

ε) Bildet sich aus den Elementen bei 1250° bis 1300°, sehr schnell bei etwa 1400°. PRING (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 240; *J. Chem. Soc.* 93, (1908) 2101; *C.-B.* 1909 I, 504).

b) *Kristallisiertes.* SiC. *Carborundum.* — Zu S. 211, Ende des vorletzten Absatzes. — Zur Reinigung behandelt man käufliches Carborundum mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , schlämmt auf und wäscht mit einem Gemenge von HFl und Salpetersäure. W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 24, 130; *C.-B.* 1907 II, 1480).

Zu S. 211, Z. 5 v. u. — Eine im elektrischen Röhrenofen bei 1500° durchgeführte Schmelze von Fe, SiO<sub>2</sub> und C wies nach dem Erkalten 1.37% Si und 1.11% C auf, aber kein Carborundum. H. HANEMANN (*Über die Reduktion von Si aus Tiegelmater. durch geschm. kohlehaltiges Eisen, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] 1909, 11).

Auf S. 212 ist hinter der letzten Zeile einzufügen:

b<sup>1</sup>) C<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. — Bildet sich, wenn man wie bei den Aluminiumsiliciden unter Verwendung eines Graphitschiffchens verfährt. E. KOHN-ABREST (*Compt. rend.* 150, 169; *C.-B.* 1910 I, 996). [Nicht analysiert.]

Auf S. 213 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen:

e) *Silicocarbid*e. — Man erhitzt Metalloxyde oder diese enthaltende Erze mit Silikon oder mit Carborundum, vorteilhaft unter Zusatz von Flußmitteln (Al.-Verb., BaSO<sub>4</sub>, Borax, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kryolith, NaCl usw.), wenn nötig elektrisch. Bei Verwendung an O reicher Oxyde können kohlenstoffhaltige Substanzen beigemischt werden. — Sehr hart. Hohe D. Ziemlich leicht schmelzbar und dann leichtflüssig. Widerstandsfähig gegen die meisten Agentien. L. E. MULLER u. L. H. BARADUC (*D. R.-P.* 210216 (1906); *C.-B.* 1909 II, 158).

B. *Siliciumkarbidoxyde*. — Auf S. 214 ist vor Abschnitt C. einzufügen:

g) *Sog. Silundum*. — Man erhitzt Kohlenstücke in amorphem Carborundum (mit etwas Sand) oder in einer Mischung aus Kohle und Sand im elektrischen Ofen (wie bei der Carborundum-Darst.) [mit ringförmigem Kern aus Koks als Leiter (Widerstand), N. HEYM (*Elektrochem. Z.* 16, (1909) 199)]. So kann die Kohle völlig siliciert oder nur mit einem Überzug von Silundum versehen werden. BÖLLING (*Chem. Ztg.* 32, 1104; *C.-B.* 1908 II, 1957). — Silundum besteht aus C-Verb. bzw. festen Lsgg. von größerer Kohäsion als ähnliche Körper. Entstehung (und Struktur) wissenschaftlich noch nicht geklärt. Beruht möglicherweise auf einem Gleichgewicht zwischen Si und CO nach der Gleichung:  $Si + CO \rightleftharpoons SiO + C$ . Grau bis metallisch, mit wechselndem Gehalt an Silicium. AMBERG (*Z. Elektrochem.* 15, 725; *C.-B.* 1909 II, 1502). Sehr hart, in wechselndem Maße je nach der Temp. bei der Darst. und dem Gehalt an Si. Hoch belastbar. Der Widerstand ist wesentlich höher als der von Kohle, bei Darst. aus poröser Kohle größer als bei der aus sehr harter. BÖLLING. Er ändert sich mit wachsender Temp. kontinuierlich (bei Carbiden mit Zusatz von Bindemitteln sprunghaft). Bleibt bis 1700° unzers. Läßt sich auf Weißglut erhitzen und in W. abschrecken, ohne zu springen. AMBERG. Nicht schmelzbar. Bei 1750° bis 1800° scheidet sich Si in Dampfform aus und verbindet sich mit dem O der Luft zu SiO<sub>2</sub> unter Hinterlassung von C, bzw. Graphit. BÖLLING. Chemische Eigenschaften ähnlich denen des Carborundums. AMBERG. Widersteht h. Cl und konz. Säuren. Wird von geschm. Metallen, besonders Eisen zers. BÖLLING. Vgl. a. W. HEYM.

C. *Verbindungen von Silicium mit Kohlenstoff und Stickstoff*. — Hier hinter lies auf S. 214:

a) *Siliciumstickstoffkarbid*e. α) Si<sub>3</sub>NC<sub>3</sub>(?). *Stickstoffcarbosilicid*. — Ist wahrscheinlich als grüne Verb. in den durch Erhitzen von Si in den Flammgasen eines Kohlenfeuers erhaltenden Prodd. vorhanden. Erhitzt man (ähnlich wie DEVILLE u. WÖHLER [S. 174, unten]) Si in einem Graphittiegel, der unter Ausfütterung mit Kohlenpulver in einem größeren dünnwandigen hessischen steht [andere Verss. im Original], 2 Stunden im Windofen auf höchste Weißglut, so erhält man nach dem Erkalten eine kompakte spröde M., die in den oberen Schichten grünlichblau, im Kern hellgrau ist, und beim Schmelzen mit KOH viel NH<sub>3</sub> abgibt. Sie enthält (Mittel aus 2 Analysen) 68.85% Si, 10.51 C, 4.02 N, 1.35 Al + Fe, 0.06 Cu, 15.21 O (aus der Differenz), besteht zu etwa 1/3 aus freiem Si und enthält SiO<sub>2</sub>. Berücksichtigt man diese, so erhält man Si : C : N = 2.80 : 3.06 : 1. WEISS u. ENGELHARDT (a. a. O., 90).

β)  $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$ . *Carbazotsilicium*. — So lies auf S. 214 statt C.a) und füge zu. — Ist das von DEVILLE u. WÖHLER [S. 174 unten] für Siliciumnitrid gehaltene Prod.

F. *Weitere kohlenstoffhaltige Verbindungen des Siliciums*. — In den Abschnitt auf S. 217 bis 219 ist einzufügen. — Zu I.: RUFF (*Ber.* **41**, (1908) 3738). — Zu II. [dessen Titel durch „*Siliconsäuren*“ zu ergänzen ist] und IV.: W. MELZER (*Ber.* **41**, 3390; *C.-B.* **1908** II, 1718). LUFF u. KIPPING (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 224, 236; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 2004, 2090; *C.-B.* **1909** I, 360, 525); MARTIN u. KIPPING (*J. Chem. Soc.* **95**, 302, 489; *C.-B.* **1909** I, 1554, 1649); KIPPING (*J. Chem. Soc.* **95**, 408; *C.-B.* **1909** I, 1648); REYNOLDS (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 279; *J. Chem. Soc.* **95**, 505; *C.-B.* **1909** I, 1657); KIPPING u. DAVIES (*J. Chem. Soc.* **95**, 69; *C.-B.* **1909** I, 1157); KIPPING u. HACKFORD (*J. Chem. Soc.* **99**, 138; *C.-B.* **1911** I, 978). — Zu III, d): Methylester. L. KAHLENBERG u. R. KOENIG (*J. Phys. Chem.* **12**, 290; *C.-B.* **1908** II, 934). Athylester, Einw. magnesiumorganischer Verb. darauf. E. KHOTINSKY u. B. SEREGENKOFF (*Ber.* **41**, 2946; *C.-B.* **1908** II, 1347). — Zu V, a): 6. Einw. von 1 Mol. Magnesiumhalogenalkyl auf 1 Mol.  $\text{SiCl}_4$  gibt Verb.  $\text{RSiCl}_3$ . MELZER.

### Silicium und Kalium.

B. *Kaliumsilikate*. c) *Spezielle Eigenschaften*. — Zu S. 221, Z. 4 v. u. — Der Sirup beginnt nach monatelangem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Krusten abzuscheiden. Sie bestehen aus dünnen plattenförmigen Kristallen mit gerader Auslöschung, lassen sich von dem anhängenden Sirup sehr schwer trennen und geben schließlich eine trockene klebende hygroskopische M., die vielleicht  $2\text{KOH} \cdot \text{K}_4\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ist und sich in abs. A. braun löst. E. JORDIS (*Z. anorg. Chem.* **58**, 98; *C.-B.* **1908** I, 2131).

Auf S. 223 ist vor den dritten Absatz einzufügen:

B<sup>1</sup>.  $2\text{KOH} \cdot \text{K}_4\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (?). — [Über die mögliche Existenz siehe vorher.]

E. *Kaliumsilicofluorid*.  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . — Zu S. 223, Z. 2 von Abschnitt E. — Statt „CORSA“ lies „A. COSSA“.

### Silicium und Rubidium.

Auf S. 225, Z. 2 v. o. lies:

A. *Rubidiumsilikate*. a) *Allgemeines*. — Die Zus. kann, wie die von Kaliumsilikaten, in weiten Grenzen sich ändern. Die Löslichkeit in W. ist unbestimmt begrenzt. J. M. ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **24**, (1907) 473; *C.-B.* **1908** I, 331).

b)  $\text{Rb}_2\text{SiO}_3$ . — [Nun folgt das auf S. 225 Gebrachte.]

B. *Rubidiumsilicofluorid*.  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$ . — Zu S. 225, Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt. — Schwerer l. als  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 149).

Zu S. 225, Ende dieses Abschnitts. — Beim langsamen Erkalten einer w. gesättigten Lsg. mkr. einfach brechende Oktaeder; beim vollständigen Eintrocknen einer Lsg. bei etwa  $16^\circ$  vereinzelt dünne sechseitige einachsige-negative Blättchen. GOSSNER.

### Silicium und Lithium.

B. *Lithiumsilikate*. a) *Allgemeines*. — Zu S. 226, Z. 6 von Abschnitt B.a). — Die thermische Analyse ergibt außer dem Metasilikat keine weitere Verb., sondern nur ein Eutektikum bei  $80\%$   $\text{SiO}_2$  und  $955^\circ$ . Die mkr. Unters. zeigt zwischen  $79\%$  bis  $81\%$  ein neues Strukturelement, in dem sich  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  vermuten läßt. Die Schmelzen mit  $75\%$  bis  $85\%$   $\text{SiO}_2$  können leicht als stark lichtbrechende, beim Erhitzen etwa  $100^\circ$  unterhalb des F. entglasende

Gläser erhalten werden. Die chemische Widerstandsfähigkeit der Prodd. nimmt mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  zu. E. RIEKE u. K. ENDELL (*Sprechsaal* 43, (1910) 683; 44, (1911) 97; *C.-B.* 1911 I, 7, 1107). — Der Spielraum in der Zus. ist nicht so groß wie bei den Kalium- und Rubidiumsilikaten. Jedes Silikat hat in W. einen bestimmten Sättigungsgrad; das Monosilikat ist weniger l. als die an  $\text{SiO}_2$  reicheren Verb. Verd. Lsgg. können nur durch schnelles Verdunsten an trockener Luft oder in der Leere konz. werden, weil beim Erhitzen Ndd. entstehen, die bei der Abkühlung allerdings größtenteils wieder verschwinden. Kombinationen mit andern Alkalisilikaten, die durch Hitze oder auf andere Weise gefällt werden, sind in der Verb. etwas geändert, aber nicht dissoziiert.  $\text{NH}_3$  gibt mit konz. Lsgg. viel  $\text{SiO}_2$  enthaltende Ndd., die beim Lösen manchmal einen voluminösen Rückstand hinterlassen. ORDWAY.

b)  $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . — Zu S. 226, Z. 1 von Abschnitt b). — Die Existenz der Verb. wird durch die thermische Untersuchung des Systems  $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  bestätigt. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* 69, (1911) 135). — Aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und gereinigtem Sand im Platintiegel im Platinfolienofen. RIEKE u. ENDELL. Darst. einer dem Orthosilikat völlig entsprechenden Mischung durch sukzessives Eintragen kleiner Mengen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in eine Silikatschmelze mit geringem Li-Gehalt. VAN KLOOSTER. Durch Schmelzen von Lithiumsalzen mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sind keine Chromosilikate erhältlich. Es entsteht immer obige Verb. (Photographie des mikr. Kristallbildes im Original). WEYBENS (*C.-B. Miner.* 1908, 519). — Bei der Zus.  $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  wird bei  $1100^\circ$  in der Leere die Dissoziation eines Glases  $2.56 \text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ , die anfangs sehr langsam abnimmt, plötzlich sehr gering. E. DEROME (*Compt. rend.* 144, 1116; *C.-B.* 1907 II, 284). Härte 3 bis 4 nach der Moos'schen Skala.  $D_{13}^{20}$  2.346. Der Schliß zeigt im polarisierten Lichte schwach doppelbrechende, parallel angeordnete Prismen mit häufiger Zwillingbildung, die nach der Zwillingsrichtung schief auslösen. Im Konoskop zweiaxsiges Bild mit großem Achsenwinkel. VAN KLOOSTER.

Zu S. 226, Z. 3 von Abschnitt B,b). — Schmp.  $1215^\circ$ . Durch Pt grünlich gefärbt. Unterkühlung nur  $10^\circ$ . Durch W. völlig zersetzt. RIEKE u. ENDELL. — Wird schon durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  zersetzt. Ist mit  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  in kristallisiertem Zustande nur wenig mischbar. — Gef.  $49.5\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $49.7\%$   $\text{SiO}_2$  (ber.  $49.9$ ,  $50.1$ ). VAN KLOOSTER. Gef.  $50.00\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $49.55 \text{SiO}_2$  (ber.  $49.88$ ,  $50.12$ ). WEYBENS.

Auf S. 226 ist hinter Abschnitt B,b) einzufügen:

b<sup>1</sup>)  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . — Nach der Schmelzkurve sollte bei  $1000^\circ$  und  $57.5\%$   $\text{SiO}_2$  Ortho- und Metasilikat eutektisch kristallisieren. Der Dünnschliß zeigt nur unregelmäßige Flecke, keine eutektische Struktur, sodaß vielleicht  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  als Verb. mit sehr geringem Maximum in der Schmelzkurve auftritt. RIEKE u. ENDELL.

c)  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . — Zu S. 226, Abschnitt c). — Die Existenz wird durch thermische Untersuchung des Systems  $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  bestätigt. VAN KLOOSTER. — Die Darst. im Hauptteil muß heißen: 1. Man erhitzt  $\text{LiOH}$ -Lsg. mit überschüssigem gefällten  $\text{SiO}_2$  auf  $500^\circ$ . — 2. Wird leicht nach der Methode von HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET [S. 226] erhalten. — Farblose durchsichtige lebhaft glänzende optisch positiv einachsige Kristalle. [Kristallographische Einzelheiten im Original]. G. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* 24, (1910) 143). Rhomboedrische Prismen.  $a:c = 1:0.6681$ ;  $\alpha = 107^\circ 48'$ . Näheres bei FRIEDEL (a. a. O.) und P. GAUTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 227). Glimmerartige Kristalle mit hohem Brechungsindex und sehr hoher Doppelbrechung mit Polarisationsfarben 3. und 4. Ordnung. WALLACE (*Z. anorg. Chem.* 63, 1; *C.-B.* 1909 II, 415). Die optische Unters. eines Dünnschliffes einer Silikatschmelze von der Zus. des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  bestätigt die Angaben von WALLACE. Im konvergenten Licht wurde außerdem das Achsenbild eines zweiaxigen Kristalls beobachtet, dessen Achsenzentren nicht im Gesichtsfeld lagen. Die Achsenbene liegt parallel der Ebene (010).  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  vermag isomorph bis zu  $24.3\%$   $\text{SiO}_2$  aufzu-

nehmen. H. S. VAN KLOOSTER. Stark licht- und doppelbrechend mit gerader Auslöschung. RIEKE u. ENDELL. D.<sup>18</sup> 2.61. Schmp. 1168°. WALLACE. Schmp. 1180°. Konnte trotz starker Fähigkeit zu Unterkühlungen (etwa 85°) nicht als Glas erhalten werden. RIEKE u. ENDELL. Dekrepitiert etwas unter Rotglut, ohne W. abzugeben und ohne nach dem Erkalten andere optische Eigenschaften zu zeigen. FRIEDEL. Bei 1300° in der Leere wird die Dissoziationsgeschwindigkeit ständig kleiner, bis sie bei der Zus.  $\text{Li}_2\text{O}, 5\text{SiO}_2$  sich schnell vermindert. Bei genügend langer Erhitzungsdauer wird wohl reines  $\text{SiO}_2$  zu erhalten sein. DEROME. K. W. greift kaum an. FRIEDEL. Gegen W. beständiger als die anderen Alkalimetasilikate. RIEKE u. ENDELL. — Gef. nach (1) (im Mittel aus mehreren übereinstimmenden Verss.) 32.9%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 67.1  $\text{SiO}_2$ ; nach (2) 33.2  $\text{LiO}_2$ , 66.5  $\text{SiO}_2$ . FRIEDEL.

Auf S. 226 ist hinter Abschnitt c) einzufügen:

c<sup>1</sup>)  $\text{Li}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2$ . — S. unter a).

d)  $\text{Li}_2\text{O}, 5\text{SiO}_2$  [?]. — Zu S. 226, Z. 10 v. u. — Nach den Ergebnissen der thermischen Unters. des Systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  als Verb. nicht vorhanden. VAN KLOOSTER. [S. a. unter c).]

Auf S. 227 ist vor „Silicium und Natrium“ einzufügen:

D. *Silicium, Lithium und Bor*. — Nach der thermischen Unters. des Systems  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{LiBO}_2$  dürfte die Grenzkonz., bis zu welcher  $\text{LiBO}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  Mischkristalle bildet, bei etwa 24%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  liegen.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  nimmt etwa 9%  $\text{LiBO}_2$  isomorph auf. VAN KLOOSTER.

E. *Silicium, Lithium und Kalium*. —  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  gibt mit  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  reines Glas von 0 bis 40%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , teilweise krist. bei 50%, völlig krist. von 60% bis 100%. WALLACE.

## Silicium und Natrium.

B. *Natriumsilikate*. — Zu S. 227, Z. 3 von Abschnitt B. — Geschichtliches über Wasserglas, fabrikmäßige Darst., Eigenschaften und Verwendung, namentlich für künstliche Steine und Mineralfarben: LENGLEN (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **11**, (1908) 82). Darst. und Unters. von Wasserglas; Verwendung in der Seifenindustrie: J. DAVIDSOHN u. G. WEBER (*Seifensieder-Ztg.* **35**, (1908) 775, 798).

a) *Darstellung durch Schmelzen*. 1. *Allgemeines*. — Zu S. 227, Z. 6 von Abschnitt B, a). — Gemische von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  reagieren bereits bei etwa 700° unter B. von Natriumsilikat, also unterhalb des Schmp. jedes der beiden Bestandteile der Gemische und der entstandenen Verb. Auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wirkt  $\text{SiO}_2$  bei 1120° bis 1130° unter B. von Natriumsilikat zers. ein. J. W. COBB (*J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 399; *C.-B.* **1910** I, 2144).

2. *Spezielles*. — Zu S. 229, Z. 2 v. o. —  $\alpha^0$ ) 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  auf 8 Mol.  $\text{NaOH}$ . — In der Schmelze große glasklare Kristallblätter von wahrscheinlich  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ . Der Silbertiegel wird beim Schmelzen stark angegriffen. Das Gel setzt sich beim Erkalten als Schlamm ab. Die weißlichgraue M. zerfließt in wenig W. unter Abscheidung eines bräunlichen voluminösen Körpers, wird durch viel W. unter Verminderung des Vol. schwarz; enthält  $1.296 \times 10^{-4} \text{ Ag} : 1 \text{ NaOH}$ . Zusatz von Kieselsäure bildet bräunliches schlammiges Silbersilikat. Bei  $\frac{1}{10}$  molekuleweisem Zusatz entstehen zuerst feine Nadeln, dann stark lichtbrechende glänzende Prismen, endlich die oben erwähnten großen Blätter. E. JORDIS (*Z. anorg. Chem.* **58**, 98; *C.-B.* **1908** I, 2131).

a) Gleiche Mol. von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ . — Zu S. 229, Z. 8 v. o. — Beim Erhitzen eines Gemisches von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ist die bei 700° eintretende Rk. bei 950° mit der B. eines zersetzlichen Natriumsilikats ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) beendet; weitere chemische Umsetzungen treten bei Steigerung der Temp. nicht ein. COBB.

Zu S. 229, Ende des ersten Absatzes. — Fasern, scheinbar große Sphärolithe; wahrscheinlich monoklin.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  aus krist. Hydrat gibt im Gegensatz zu dem aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Kristalle erst nach mehrmaligem Erhitzen und Abkühlen. F. 1018°. WALLACE (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 415).

Zu S. 229, Ende des zweiten Absatzes. — Bildet mit  $\text{SiO}_2$  Mischkristalle, deren Existenzgebiet infolge Glasbildung sehr eingeschränkt ist. WALLACE.

*Auf S. 229 ist hinter ε) einzufügen:*

ζ) 10 Mol.  $\text{SiO}_2$  auf 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . — Ein Gemisch aus 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 10 Mol.  $\text{SiO}_2$  bildet bei 1150° zersetzliches  $\text{Na}_2\text{O},4\text{SiO}_2$  und ein nicht zersetzliches vermutlich an  $\text{SiO}_2$  reicheres Silikat. COBB.

b) *Darstellung auf nassem Wege.* 1. *Allgemeines.* — Zu S. 229, Z. 4 v. u. —  $\text{SiO}_2$  enthaltendes Material wird mit einem Sinterungsmittel (Borsäure) (2:1) erhitzt und dunkelrotglühend mit einer Lsg. von 1 bis 2 T.  $\text{NaCl}$  und 2 T.  $\text{NH}_3$  in 40 T. W. übergossen. K. VON SCHMOLL (*D. R.-P.* 226791 (1909); *C.-B.* **1910** II, 1344).

2. *Spezielles. Verhalten der Lösungen.* — Zu S. 231, Z. 1 des zweiten Absatzes. — Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  verhalten sich genau wie die von  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $2\text{NaHSiO}_3$ , die analytisch identisch sind. Man darf daher in ihnen ein einheitliches Anion, vielleicht  $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$  annehmen. E. JORDIS u. W. HENNIS (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 238; *C.-B.* **1908** I, 1367).

Zu S. 231, Ende des zweiten Absatzes. — Die beim Vermischen von  $\text{CaCO}_3$  mit Wasserglas-Lsg. eintretende Erhärtung ist in der Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ , die abhängig ist von der Einw. des  $\text{CO}_2$  und dem W.-Verluste an der Luft, begründet. Das  $\text{CaCO}_3$  bildet hauptsächlich einen Ausfüllungsstoff und reagiert nur in sehr geringem Maße mit der Wasserglas-Lsg. Mischungen mit  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  zeigen das gleiche Verhalten. KALLAUNER (*Chem.-Ztg.* **33**, 1174; *C.-B.* **1909** II, 2124).

D. *Natriumsilicofluorid.*  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . — Zu S. 235, Z. 10 v. o. — Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  auf Glas hexagonale Bipyramiden mit untergeordnetem Prisma, rhombische Drillinge. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1880) 57; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 410).

Zu S. 235, Z. 21 v. o. — Ist in Salz-Lsgg. [Zahlen für  $\text{NaCl}$  im Original] viel schwieriger als in W. löslich. F. STOLBA (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 26).

*Auf S. 235 ist vor Abschnitt E. einzufügen:*

D<sup>1</sup>. *Natrium, Silicium und Bor.* — Die thermische Unters. des Systems  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaBO}_2$  ergibt geringe Mischbarkeit in festem Zustande. Die Grenzen der Mischungslücke liegen bei etwa 4° und 95%  $\text{NaBO}_2$ . H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 135).

F. *Lithiumnatriumsilikat.* — Zu S. 237, Z. 1 von Abschnitt F. —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, wie die thermische Unters. des binären Systems  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3$  und die mkr. mittels Dünnschliffs ergeben. WALLACE.

## Silicium und Baryum.

A. *Baryumsilicide.* — Gleich hierhinter lies auf S. 237:

A<sup>1</sup>. *Allgemeines.* —  $\text{BaSi}_2$  ist das einzige Silicid, das Ba in Ggw. von überschüssigem Si bildet. O. HÖNIGSCHMID (*Monatsh.* **30**, 497; *C.-B.* **1909** II, 1308). Die Formel ist nur in Analogie mit  $\text{CaSi}_2$  aufgestellt. Bisher ist kein bestimmtes Silicid rein isoliert worden. Die Darst. ist viel schwieriger als die der Calciumsilicide. R. FRILLEY (*Rev. Mét.* **8**, (1911) 531).

A<sup>2</sup>. *Bestimmte Verbindungen.* a) BaSi<sub>2</sub>. — Zu S. 237, Z. 3 von Abschnitt A, a). — Die Methode von BRADLEY führt nicht zum Ziel. Das Baryumsilikat fließt nach unten und trennt sich von dem Kohlenstoff. FRILLEY. — 2. Aus BaO und Si wie CaSi<sub>2</sub> [S. 1283 unten]. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 199 193 (1907); *C.-B.* 1908 II, 271). So sehr unrein [vgl. Analysen]. HÖNIGSCHMID. — 3. Bei der Zündung eines Gemisches von BaO<sub>2</sub> mit Si unter außerordentlich heftiger Rk., die durch Verwendung größerer Stücke BaO<sub>2</sub> anstatt Pulvers gemildert werden kann. An Stelle von Si kann man auch die Silicide des Fe oder Ti oder Ti<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> benutzen. ASKENASY U. PONNAZ (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 810; *C.-B.* 1909 I, 259). Man verfährt ebenso mit einem Gemisch von BaO<sub>2</sub> und BaO: BaO<sub>2</sub> + 2BaO + 3Si = BaSi<sub>2</sub> + (BaO)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>. MERCK (*D. R.-P.* 215 609 (1909); *C.-B.* 1909 II, 1708). Das Si wird durch Ferrosilicium ersetzt. MERCK (*D. R.-P.* 217 551 (1909); *C.-B.* 1910 I, 488). — 4. Man erhitzt im elektrischen Ofen ein Gemenge von SiO<sub>2</sub> und BaC<sub>2</sub> mit α) C oder besser β) Al, z. B. α) 600 T. SiO<sub>2</sub>, 800 BaC<sub>2</sub>, 125 C; β) 700 T. SiO<sub>2</sub>, 900 BaC<sub>2</sub>, 200 Al. Die stahlgraue, sehr spröde und sehr wenig schmelzbare M., die nach α) 37.24% Ba, 59.12 Si, 2.82 Fe, nach β) 47.56 Ba, 42.71 Si, 6.70 Al, 2.09 Fe hat, wird mit h. sehr verd. NaOH behandelt. FRILLEY. — 5. Schmelzen einer Mischung aus BaCl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und C liefert kein Silicid. FRILLEY.

Zu S. 237, Ende von Abschnitt A, a). — Das nach (2) dargestellte wird schon leicht durch W. unter Entw. von H, ebenso durch schwache Säuren, wie verd. Essigsäure, unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds zers. Verd. und konz. HCl entwickelt dabei lebhaft selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff. (CaSi<sub>2</sub> liefert bei gleicher Rk. gelbes Silicon). HÖNIGSCHMID. — Das nach (3) erhaltene liefert mit W. H, mit HCl selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff. Dem Rk.-Gemisch unter (3) beigemengtes Fe schmilzt, ohne größere Mengen Si aufzunehmen; auch Cu wird geschmolzen; schwer reduzierbare Metalloxyde, wie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, werden reduziert. ASKENASY U. PONNAZ. — Der Rückstand nach (4, α) wird von k. Cl, Br, J nicht angegriffen. Aufwerfen auf schm. Alkali bewirkt Explosion. W. zers. langsam. NH<sub>3</sub> greift nicht an. Konz. NaOH zers. schnell unter Entw. von H. Lsgg. von Br und J bringen zum Erglühen und lösen ohne Gasentw. HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> entwickeln selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff; HF und HCl sehr heftig. Essigsäure löst ohne Entw. von selbstentzündlichem Gas. CrO<sub>3</sub>-Lsg. verhält sich wie Br-Lsg. FRILLEY. — W. greift schneller als die Silicide des Si und Ca an. MOISSAN (*Traité chim. min., Paris* 1904, III, 680).

	HÖNIGSCHMID Gefunden nach (2).			HÖNIGSCHMID (nach Abrechnung des freien Si und des Eisensilicids)		
	I.	IIa.	IIa.	Ba	Si	Fe
Ba	26.3	25.8		70.7	70.9	70.2
Gesamt-Si	52.8	53.5		29.3	29.0	28.2
Freies Si		20.2	22.8	BaSi <sub>2</sub> 100.0	99.9	98.4
Fe	20.9	20.1				

Gef. in dem Rückstand nach (4, α) 63.24% Ba, 31.96 Si, 4.76 Fe. Nimmt man Fe als FeSi<sub>2</sub> an, so erhält man 69.5% Ba (ber. 70.95). FRILLEY.

B. *Baryumsilikate.* — Hier hinter ist auf S. 237 einzufügen:

B<sup>1</sup>. *Allgemeines.* — Zu S. 238, Z. 4 v. o. — SiO<sub>2</sub> zers. BaSO<sub>4</sub> bei höheren Temp. unter B. von Silikaten. MOSTOWITSCH (*Metall.* 6, 450; *C.-B.* 1909 II, 1038).

B<sup>2</sup>. *Bestimmte Verbindungen.*

b) BaSiO<sub>3</sub>. *Baryummetasilikat.* 1. *Wasserfrei.* — Zu S. 238, Z. 10 von Abschnitt b, 1.). — Nur eine Kristallart. [S. dagegen STEIN auf S. 238]. Polarisationsfarben schwächer als beim Ca- und Sr-Salz. D.<sup>18</sup> 4.44. F. 1490°. WALLACE (*Z.*

*anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 416). Schiffe der Schmelzen von  $\text{BaSiO}_3$  zeigen im durchfallenden Licht inhomogene Struktur: sie bilden ein Gemisch hellglänzender breiter Tafeln mit feineren Kriställchen, die viel schwächer auf das polarisierte Licht einwirken. F. 1438°. P. LEBEDEV (Z. *anorg. Chem.* **70**, 319; *C.-B.* **1911** II, 662).

2. *Wasserhaltig.*  $\beta$ ) *Mit 6 oder 7 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Hier hinter ist auf S. 238, Z. 3 v. u. einzufügen. — Die Formel mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ist vorzuziehen. Ist vielleicht  $\text{BaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , analog dem Dioplas  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ . Identisch damit ist wahrscheinlich die von SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 23) erhaltene, häufig als Baryumperoxyhydrat beschriebene Verb. W. WAHL (Z. *Kryst.* **36**, (1902) 156).

Zu S. 239, Z. 1 v. o. — Hinter (*Compt. rend.* **92**, (1881) 931) ist einzufügen. —

WAHL.

Zu S. 239, Z. 4 v. o. — Aus einer Suspension von amorpher Kieselsäure in verd.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. erhält man etwa 1 mm lange Nadelchen, D. 2.586. Die Kristalle bilden sich auf einer harten Kruste von zusammengebackter Kieselsäure, sodaß es schwer ist, die Verb. in einiger Menge rein zu erhalten. Deshalb besser: Man zerreibt die Kieselsäure sehr fein, schlämmt in W. auf, gibt in kleinen Anteilen zur  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. und läßt bei einigen Graden über 0 stehen. Einige cm große fächerförmige Kristallaggregate. Scheint sich bei niedriger Temp. schneller als bei höherer zu bilden, doch ist eine Temp. unter  $+10^\circ$ , wie es SAUSSURE angibt, für die B. nicht nötig. WAHL.

Zu S. 239, in den Schluß des ersten Absatzes entsprechend einzufügen. — D. (in Methylenjodid, Westphal'sche Wage) 2.585 (Prod. 1), 2.604 (Prod. 2), 2.586 [s. oben]. — a : b : c = 0.42832 : 1 : 1.12513 (Prod. 1), = 0.42945 : 1 : 1.12809 (Prod. 2). Optisch negativ. Die Ebene der optischen Achsen geht durch die c- und die a-Achse. Spitze Bisectrix ist die a-Achse.  $\rho < \nu$ .  $2E = 60^\circ 46'$  (rot),  $65^\circ 54'$  (grün).  $2H_a = 40^\circ 6' 30''$ , daraus ber.  $2V_a = 39^\circ 40' 8''$  und  $2E = 63^\circ 21' 36''$ . Brechungsexponent  $\gamma$  und  $\beta$  für Na-Licht 1.548. — Verliert unter  $80^\circ$  75.6% des  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $150^\circ$  82.3% (etwa 5 Mol.); das Gewicht bleibt dann und auch nach längerem Erhitzen auf  $180^\circ$  konstant; der Rest des  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht erst bei schwachem Glühen. — Sd. W. entfernt einen Teil des Ba. — Löslichkeit in 1.58%ig.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. 1 : 4409. — Beim Eindunsten mit verd. HCl geht Ba völlig in Lsg.; der allergrößte Teil des  $\text{SiO}_2$  bleibt ungelöst, meist in der ursprünglichen Form der Kristalle, zurück. WAHL.

Zu der Analysen-Tabelle auf S. 239:

	$\text{BaSiO}_3$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaSiO}_3$ , 7 $\text{H}_2\text{O}$	1.	WAHL 2a.	2b.
BaO	47.58	45.1	46.79	46.70	46.02
$\text{SiO}_2$	18.75	17.8	18.81	19.00	19.15
$\text{H}_2\text{O}$	33.67	37.1	33.61	33.80	33.68
Verunreinigungen			1.20	0.45	1.35
	100.00	100.0	100.41	99.95	100.20

Die Flaschen 1. und 2. hatten sehr lange (höchstens 12 Jahre) bei Zimmertemp. verschlossen gestanden. Im BaO ist etwas  $\text{SiO}$  enthalten, bei 2b. 0.21%. Die Verunreinigungen bestanden bei 1. aus 1.20 Fe und  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , CaO in Spuren; bei 2a. aus 0.45 CaO und  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  in Spuren, bei 2b. aus 0.38  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.52  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.45 CaO. WAHL. — [Bei 1. ist im Original zu 100.33 addiert.]

C.  $\text{BaSiF}_6$ . *Baryumsilicofluorid.* — Zu S. 239, Z. 2 v. u. — Mkr. spitze Rhomboeder {100} ( $\alpha = 69^\circ 15'$ ) oder {611} ( $\alpha$  beob.  $45^\circ$ , ber.  $45^\circ 18'$ ) oder noch spitzere {111} ( $\alpha$  beob.  $39^\circ 40'$ , ber.  $40^\circ 22'$ ), die häufig Zwillinge nach {100} bilden; aus der Lsg. der Verb. in verd. HCl auch hexagonale Prismen mit einem Rhomboeder am Ende. HAUSHOFER (Z. *Kryst.* **4**, (1880) 53). S. a. P. GOTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1906**, I, 548).

Auf S. 240 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

E. *Silicium, Baryum und Lithium.* —  $\text{BaSiO}_3$  bildet mit  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  Mischkristalle mit einer Lücke von 35% bis 92%  $\text{BaSiO}_3$ . WALLACE.

F. *Natriumbaryumsilikat*. — So lies auf S. 240, und füge auf Z. 1 von Abschnitt E. ein. —  $\text{BaSiO}_3$  bildet mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. WALLACE.

### Silicium und Strontium.

A. *Strontiumsilicide*. — Gleich hier hinter lies auf S. 240:

a) *Allgemeines*. — Bisher ist keine Verb. isoliert worden. Die Formel  $\text{SrSi}_2$  ist in Analogie mit  $\text{CaSi}_2$  aufgestellt. FRILLEY (a. a. O., 532).

b)  $\text{SrSi}_2$ . Zu S. 240, Z. 1 von Abschnitt A. — 1. Im elektrischen Ofen aus  $\text{SrO}$  und Si wie  $\text{CaSi}_2$  [s. unten]. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 199193 (1907); *C.-B.* 1908 II, 271). — 2. [Nun folgt Z. 1 und 2 des Abschnitts A. auf S. 240.]

Zu S. 240, Z. 3 von Abschnitt A. — Nach (2) [BRADLEY] nicht erhältlich. Auch die Schmelze eines an Si sehr reichen Eisensilicids liefert nicht die Verb. FRILLEY.

Zu S. 240, Z. 5 von Abschnitt A. — 4. Man schm. im elektrischen Ofen ein Gemenge aus  $\text{SrC}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und Al, z. B. 700, 700, 200 T. Ersatz von Al durch C gibt ein ziemlich unschmelzbares Magma mit metallischen Kügelchen. FRILLEY.

Zu S. 240, Ende von Abschnitt A. — Nach (4) gef. 14.9% Sr, 76.9 Si, 1.8 Al, 3.7 Fe und 37.8 Sr, 56.5 Si, 1.6 Al, 3.1 Fe. Da die zweite Legierung durch verd. NaOH nicht angegriffen wird, kann man sämtliches Si als gebunden, also Fe als  $\text{FeSi}_2$  annehmen. Dann hat man 58.5 Sr, 41.5 Si (ber. für  $\text{SrSi}_2$  39.33 Si). FRILLEY.

B. *Strontiumsilikate*. b)  $\text{SrSiO}_3$ . *Strontiummetasilikat*. a) *Wasserfrei*. — Zu S. 241, Ende von Abschnitt b, a). — Doppelbrechende dem  $\text{CaSiO}_3$  ähnliche Prismen. Schmp. 1529°. WALLACE.

Auf S. 242 ist vor „Silicium und Calcium“ einzufügen:

D. *Silicium, Strontium und Lithium*. —  $\text{SrSiO}_3$  bildet mit  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  Mischkristalle mit einer Lücke von 22% bis 92%  $\text{SrSiO}_3$ . WALLACE.

E. *Silicium, Strontium und Natrium*. —  $\text{SrSiO}_3$  bildet mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. WALLACE.

### Silicium und Calcium.

A. *Calciumsilicide*. — Gleich hier hinter ist auf S. 242 einzufügen [Verb. A. auf S. 242 wird A, e.):

a) *Allgemeines und Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung*. — Über die Formulierung der Ca-Silicide siehe KOLB (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 342) [vgl. a. HÖNIGSCHMID (*Z. anorg. Chem.* 66, 414; *C.-B.* 1910 I, 2066)] und KOLB (*Z. anorg. Chem.* 68, 297; *C.-B.* 1910 II, 1863). [Zu diesem Abschnitt gehört auch Verschiedenes von Abschnitt A. auf S. 242 bis S. 244.] — Ca verbindet sich mit Si unmittelbar. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 865; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 289). — Fl. Ca und fl. Si sind miteinander in allen Verhältnissen mischbar. Es scheidet sich bis etwa 35% Si praktisch reines Si aus, das bei 990° mit der Schmelze von etwa 35% Si eine Verb., wahrscheinlich  $\text{CaSi}_2$ , bildet. Weitere Verb. von Ca und Si konnten wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht festgestellt werden. Si ist in geschm. Ca bei 900° praktisch unl. Legierungen mit 82% bis 71% Si zeigen bei 825° bis 834° Haltepunkte, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte. S. TAMARU (*Z. anorg. Chem.* 62, 81; *C.-B.* 1909 I, 1689). — Die Best. der Dichten gibt keine zusammenhängende Kurve, die Anspruch auf wissenschaftliche Wahrheit machen könnte. FRILLEY (a. a. O., 528).

1. Man erhitzt z. B. 2 T.  $\text{CaO}$  (bzw.  $\text{CaCO}_3$  oder andere beim Erhitzen  $\text{CaO}$  liefernde Stoffe) und 1 T. Si (oder Eisensilicid) in einem Tiegel etwa bis zur Temp. des schm. Gußeisens, wobei unter teilweiser Verbrennung des Si das  $\text{CaO}$  teils

reduziert wird, teils in die Schlacke übergeht. Der Rest des Si bildet die Ca-Si-Legierung in einer fl. Calciumsilikatschlacke, deren Zus. so geleitet werden kann, daß sie beim Erkalten zu Pulver zerfällt, aus dem die Körner des Silicids ausgiebig werden können:  $5\text{CaO} + 5\text{Si} = 2\text{CaSi}_2 + 3\text{CaSiO}_3$ . Günstig ist, ebenso wie bei der Darst. im elektrischen Ofen, eine Zugabe von Flussmitteln (15 T.  $\text{CaF}_2$  und 5 bis 10 T.  $\text{CaCl}_2$  zu 100 T. der Ca-Si-Mischung). Man erhält bei Anwendung von reinem oder sehr hochprozentigem Si ein Silicid mit etwa 38% Ca, hauptsächlich im oberen Teil der Rk.-Masse; durch Änderung der Zus. der Mischung und der Temp. des Erhitzens Silicide von wechselnder Zus. [Einzelheiten im Original.] TH. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 199193 (1907); *C.-B.* 1908 II, 271); S. HERRMANN (*Elektrochem. Z.* 17, (1910) 223, 250). [Vgl. dazu Darst. (2) auf S. 242 und deren Kritik im Nachtrag.] — 2. Technisch analog dem  $\text{CaC}_2$  durch Reduktion eines Gemenges von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  durch C im elektrischen Ofen, oder durch Reduktion von  $\text{CaO}$  mit Si, das in reichem Siliciumeisen gelöst ist, unter Zusatz von 15%  $\text{CaCl}_2$  als Flußmittel. So kann man aus 75% ig. Siliciumeisen, das 25% freies Si enthält, leicht eine Legierung mit 10% Ca darstellen. FRILLEY (a. a. O., 526). Es lassen sich Legierungen mit 25% Ca und 70% Si erhalten. G. GIN (*Compt. rend. Congrès intern. Électricité, Marseille* 1909, 6. Section, 191) bei L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 692). — 3. Um B. von Silikat zu vermeiden, verwendet man Calciumcarbid anstatt  $\text{CaO}$  oder metallisches Si anstatt  $\text{SiO}_2$ . Rkk. nach:  $\text{CaC}_2 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{CaSi}_2 + 4\text{CO}$  und  $2\text{Si} + \text{CaO} + \text{C} = \text{CaSi}_2 + \text{CO}$ . LA COMP. GÉN. D'ELECTRO-CHIM. DE BOZEL (*D. R.-P.* 206785 (1908); *C.-B.* 1909 I, 1126). Das Verf. ist beim Arbeiten im kleinen zu empfehlen, wenn auch das Schmelzen des  $\text{CaC}_2$  Schwierigkeiten macht. FRILLEY. [S. a. Nachträge zu Darst. (2) unter e) (S. 1288).] — 4. Entsteht beim Schmelzen von Aluminiumsilicid, das sämtliches Si in graphitischer Form enthält, in Ggw. von  $\text{CaF}_2$ . FRILLEY. — 5. Man schm. im elektrischen Ofen ein Gemenge von  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und C, z. B. 300 : 600 : 225 T. Selbst bei Beschickung mit abwechselnden Schichten  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaF}_2$  fließt letzteres zu leicht nach unten. Der gut krist. König enthält 15.05% Ca, 83.10 Si, 0.80 Fe. FBILLEY. — 6. Erhitzt man gleiche Mol.  $\text{CaO}$  und  $\text{SiC}$  [vgl. S. 1249] auf 1690° oder 1740°, so erhält man eine sehr geringe Menge schwarzer Kügelchen, die wohl ein Gemenge von  $\text{CaC}_2$  und  $\text{CaSi}_2$  sind. Zwischen den beiden Verb. scheinen sich Gleichgewichtszustände zu bilden, die eine Funktion der Temp. sind. BARADUC-MULLER. Das Verf. zeitigt kein Ergebnis. FRILLEY. — 7. Mischt man fein gemahlene Quarz (1 Mol.  $\text{SiO}_2$ ) mit Ca (2 At.) innig, bringt in ein schwer schmelzbares einseitig geschlossenes Glasrohr, pumpt die Luft möglichst weit aus und leitet die Entzündung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner ein, so entsteht unter heftiger Rk. eine dunkelgraue, sehr harte und spröde M., die nach Entfernung des Ca und  $\text{CaO}$  durch Schütteln mit W. und nach Abschlämmen von  $\text{SiO}_2$  ein Prod. liefert, das alle Eigenschaften des  $\text{CaSi}_2$  zeigt, namentlich beim Glühen vor dem Gebläse sich nicht merklich ändert und mit  $\text{HCl}$  gelbes Silicon liefert. Überschuß von  $\text{SiO}_2$  verändert das Ergebnis nicht [vgl. S. 1242]. Reduziert man mit Ca-Dampf [Apparatur bei Ti, S. 1207] in der Leere, so erhält man ein äußerst feines dunkelgraues Pulver, das vor dem Gebläse sich (langsam, aber vollkommen) zu  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  oxydiert, von W. lebhaft angegriffen wird und mit  $\text{HCl}$  unter lebhafter Entw. von selbstentzündlichem Gas ein rein weißes Prod. ( $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_2$  oder Leucon?) liefert. Vielleicht hat das Prod. nur eine andere Struktur wie das erste. Es entsteht auch, wenn man Gemische von 5 At. Ca und 2 Mol.  $\text{SiO}_2$  in kleinen Mengen (0,5 g; größere geben das erste Prod.) wie oben entzündet oder bei der Entzündung größerer Mengen (bis 2 g) durch Zusatz von  $\text{CaO}$  oder Metallen (Cr, Mn) verdünnt. A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* 1907, 21). — 8. Als Nebenprod. bei der Darst. des  $\text{CaC}_2$ , LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 794), des Carborundums. N. CARO (*J. de l'Électrolyse, Heft* 277, (1908) 13).

Die Legierungen werden von Alkali und  $\text{NH}_3$  fast nicht angegriffen. W. zers. solche mit 91% bis 60% Si fast nicht, die mit 52% bis 38% Si in fein zerriebenem Zustand unter Entw. von H. Verd. Essig-, Oxal-, Weinsäure greifen die ersteren langsam, die letzteren schnell an unter Entw. eines selten selbstentzündlichen Gases und B. eines weißen in Alkalilauge H entwickelnden Pulvers. Verd.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickeln aus Legierungen

mit 91% bis 60% Si langsam H und selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter B. von Wöhlerschem Silicon als schwefelgelbem Pulver, aus Legierungen mit 52% bis 38% Si selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter B. eines weißen in KOH unter Entw. von H l. Pulvers. Konz. HCl bildet aus Legierungen mit 52% bis 38% Si selbstentzündliches Gas neben Wöhlerschem Silicon; HF l wirkt ähnlich. Konz. HNO<sub>3</sub> greift langsam an und färbt dunkelrot; verd. HCl und HNO<sub>3</sub> wirken dann nicht mehr ein, wohl aber Alkali. TAMARU. Die B. von Siliciumwasserstoff ist wohl auf Beimengung von Al zurückzuführen. [Vgl. a. unter Si, Al und Ca.] Ein Handelsprod., das zufällig nur 0,3% Al enthielt, wurde von HCl sehr ruhig ohne Entw. von Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> angegriffen. Mit steigendem Gehalt an Al wird die Einw. immer lebhafter und fast explosionsartig. Für die B. von Silicon ist nur sehr wenig Säure nötig; O muß zugegen sein. Sehr verd. HF l entwickelt selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter B. eines grünlichgelben Nd., der klar l. in einem Gemenge von HF l und HNO<sub>3</sub> ist. Wirft man gepulvertes Calciumsilicid auf HCl, so bildet sich grünlichgelbes Silicon unter sehr lebhafter Rk., Knistern und Entzündung; gießt man dagegen HCl vorsichtig auf das am Boden eines Glases liegende Silicid, so entsteht ohne diese Nebenerscheinung ein grünlichschwarzes auf der Oberfläche der Fl. schwimmendes Prod., das durch einen Tropfen HF l hellgelb wird. FRILLEY. — Im Großbetrieb erzeugtes Calciumsilicid: Bleigrau, metallglänzend, mit Silberglanz auf den hexagonalen Flächen der großblättrigen Kristalle. Härte ungefähr die des Quarzes. D. 2.45. Besitzt unangenehmen, an PH<sub>3</sub> erinnernden Geruch. Hält sich bei gewöhnlicher Temp. gut, oxydiert sich beim Erhitzen nur oberflächlich und verbrennt völlig erst im Sauerstoffgebläse. H und S verändern selbst bei Rotglut nicht, H<sub>2</sub>S höchstens an der Oberfläche. Fl bildet SiFl<sub>4</sub> und CaFl<sub>2</sub>; durch die Rk.-Wärme wird letzteres geschmolzen. Cl wirkt nur bei Rotglut ein unter B. von SiCl<sub>4</sub> und CaCl<sub>2</sub>; O enthaltendes und feuchtes Cl gibt außerdem SiO<sub>2</sub>. Analog verhalten sich Br und J. Schmelzen mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen (10 Minuten) wandelt völlig in CaC<sub>2</sub> und Carborundum um. Nur spurenweise l. in geschmolzenem Cu, ll. in geschmolzenem Al unter B. eines Aluminiumsilicids [S. 1300]. — Entwickelt mit W. langsam H. Konz. HCl gibt schon bei gewöhnlicher Temp. unter heftiger Entw. von H und explosionsartig sich selbst entzündendem Siliciumwasserstoff orangegelbes Silicon, verd. HCl weißes Leucon. HF l und H<sub>2</sub>SiFl<sub>6</sub> liefern einen mit überschüssigem HF l zersetzlichen gelben Rückstand. Andere Säuren, Alkalien, oxydierende oder reduzierende Lsgg. wirken nicht ein; doch geben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Essigsäure bei Zusatz von Chloriden sofort Silicon. Fl. NH<sub>3</sub> und organische Lösungsmittel wirken nicht ein. — Enthält außer Calciumsilicatschlacke 30,45% Ca, 60,21 Si (38,00 freies Si), 7,02 Fe, 0,16 P, 0,14 C, 0,08 S. Ist wahrscheinlich als eine feste Lsg. von verschiedenen Ca-Si-Verbb. mit freiem Si, vielleicht auch freiem Ca und geringen Verunreinigungen aufzufassen. DONATH u. LISSNER (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* 57, 611; *C.-B.* 1909 II, 1707). — Die Legierungen greifen Porzellan beim Schmelzen stark an. TAMARU. — Verwendung in der Stahlindustrie als Raffinationsmittel. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* 14, 558; *C.-B.* 1908 II, 1234).

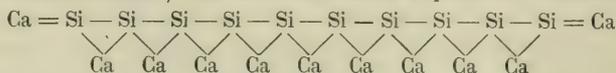
b) Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. — War nicht zu charakterisieren. FRILLEY. — Entsteht wie e) bei großem Überschuß an Ca, z. B. 12 g auf 3 g Si. — Man durchbohrt ein zylindrisches Stück Ca, das in eine eiserne Röhre von Form und Größe eines gewöhnlichen Reagensglases hineingepreßt ist, der Länge nach, preßt in die 4 bis 5 mm weite Öffnung ein Gemisch von pulverisiertem Si und gefeiletem Ca mit Hilfe eines Eisenstabes hinein und erhitzt das Ganze in einer schwach geneigten Porzellan-

röhre in der Leere auf 1000<sup>0</sup>, behandelt das Rk.-Prod. mit Zuckerwasser und wäscht den kristallinen Rückstand schnell mit A. und Äther. HACKSPILL (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 619; *C.-B.* **1908** II, 142). Die Methode zur Reinigung scheint nicht sehr empfehlenswert, da durch die wss. Lsg. des NH<sub>4</sub>Cl[?] sicherlich auch das Silicid selbst angegriffen wird. HÖNIGSCHMID. — Kleine Nadeln. HACKSPILL. Nähert sich in Aussehen und Eigenschaften dem metallischen Ca. Läßt sich leicht zerbröckeln und pulvern, obwohl gut durchgeschmolzen. HÖNIGSCHMID. D<sup>14</sup>. 1.64. Leicht pulverisierbar. Durch O bei Rotglut, durch Halogene bereits in der Kälte angegriffen. HACKSPILL. Durch W. langsam zers., schnell durch verd. Essigsäure oder SO<sub>2</sub> ohne Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. HÖNIGSCHMID. Selbst von stark verd. HNO<sub>3</sub> lebhaft angegriffen unter Auftreten des Knatterns und der kleinen Flammen, das die Einw. der Magnesiumsilicids auf Säuren kennzeichnet (Unterschied von e)). Durch Mineralsäuren, selbst stark verd., unter Entw. selbstentzündlicher Siliciumwasserstoffe, unter denen sich wahrscheinlich der flüssige von LEBEAU befindet, lebhaft zers. Bei der Einw. irgend welcher Säure hinterbleibt in allen Fällen weißes Silicon, das man aus CaSi<sub>2</sub> nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhält. HACKSPILL. Mit konz. HCl reichliche Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds. — Gef. 57.7 und 58.3% Ca; 34.8 und 33.2 Si; 5.5 und 5.9 Fe. HÖNIGSCHMID (*Monatsh.* **30**, 497; *C.-B.* **1909** II, 1307).

	Berechnet von HÖNIGSCHMID	HACKSPILL	HÖNIGSCHMID	
Ca	68.18	67.80	64.9	66.2
Si	31.82	32.12	32.9	30.9
(Fe		0.56)		
Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	100.00	100.48	97.8	97.1

Die Proben enthielten etwas Karbid, das sich beim Liegen an der Luft durch den Geruch nach C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bemerklich machte. Enthält kein überschüssiges Si und CaSi<sub>2</sub>, da es sich ohne Rückstand in HFl auflöst, und sich mit konz. HCl kein Silicon bildet. — Die Zahlen in der Tabelle unter Abzug des Fe als FeSi<sub>2</sub> von den weiter oben angegebenen. HÖNIGSCHMID.

c) Ca<sub>11</sub>Si<sub>10</sub> (oder Ca<sub>12</sub>Si<sub>10</sub>?). — Entsteht bei Überschuß an Ca [gegenüber der Formel CaSi<sub>2</sub>]. 10 g geraspeltetes Ca (Calciumgries) (mit 96% bis 97% Ca, 1% CaO, 1.2% Fe + Al, etwas SiO<sub>2</sub> und manchmal etwas C) werden mit etwa 3 g gepulvertem Si gemischt, in einem Porzellantiegel fest eingepackt und unter Überleiten von H mit dem Bunsenbrenner erwärmt. Tritt die Rk. dann nicht ein, so ist das Gemisch nicht fein genug. Bei zu hoher Temp. ist die Rk. so heftig, daß der Tiegelinhalt herausgeschleudert wird. Normal tritt Feuererscheinung auf und ist nach dem Erkalten der M. zusammengeschmolzen. Man pulvert das Rohprod. grob, entfernt durch k. Zuckerwasser das überschüssige Ca, saugt ab, wäscht mit k. W., spült mit A. und Ae. nach und trocknet bei 120<sup>0</sup>. — Kristallinisches unl. Pulver. Leicht zers. durch Kochen mit W. Auch Kalkwasser bewirkt leichte [oberflächliche? AR.] Zers. [Gegensatz zu Ca<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>.] Beim Übergießen mit verd. oder konz. HCl (mit allen Säuren) entsteht reichlich selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff und ein weißes (bei Ggw. von freiem Ca) oder schwach gelbes Silicon. Konz. HNO<sub>3</sub> wird reduziert (flockig grauer Körper); ist die Verb. mit Ca<sub>6</sub>Si<sub>10</sub> verunreinigt, so hinterbleibt letzteres als kristallinisches schwarzes Pulver. Verd. Essigsäure entwickelt Siliciumwasserstoff, der an einer Flamme explodiert. Konstitutionsformel:



FORMHALS (*Über die Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigkeit für Stick-*

stoff, *Dissert.*, Darmstadt (Gießen) 1909, 16, 26); KOLB (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 342).

	Berechnet für		FORMHALS; KOLB	
	Ca <sub>11</sub> Si <sub>10</sub>	Ca <sub>12</sub> Si <sub>10</sub>		
Ca	60.83	62.75	(62.03)	63.32
Si	39.17	37.25	(34.60)	36.68
(Fe)			( 1.42)	
	100.00	100.00	98.05	100.00

[Über die eingeklammerten Zahlen vgl. bei Ca<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>.] Die Formel Ca<sub>11</sub>Si<sub>10</sub> ist wahrscheinlicher. [Begründung im Original.] FORMHALS; KOLB.

d) Ca<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>. — [Wahrscheinlich identisch mit dem bisher für CaSi<sub>2</sub> gehaltenen Prod.] — Bei Überschuf von Si. Ca, das in möglichst dünne Blättchen ausgeschlagen ist, wird in einem Porzellantiegel in überschüssiges fein pulverisiertes Si eingebettet. In den Tiegel wird ein ziemlich kräftiger H-Strom eingeleitet. Bis zum Beginn der Rk. muß mit dem Gebläse erhitzt werden. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich, wobei die M. bis zur Weißglut kommt. Nach dem Erkalten befindet sich in dem Tiegel eine Schlacke, die sich sehr leicht durch Auslesen, grobes Pulverisieren und Ab-sieben von dem überschüssigen Si trennen läßt. Bei Anwendung von Al enthaltendem Si schmilzt das Silicid sehr schön zusammen und erstarrt dann kristallinisch; in den Hohlräumen finden sich manchmal (Al enthaltende) Kristalle. Man läßt das grob gepulverte Rohprod., das als wesentliche Verunreinigungen CaO, CaCO<sub>3</sub> und Calcium-silikat enthält, kurze Zeit mit eiskalter konz. Zucker-Lsg. stehen, saugt ab, wäscht mit k. W. und trocknet. — Bleigrau kristallinisch. Schmp. etwa 1200°. Sehr hart. Beim Glühen an der Luft verändern sich die Kristalle nur wenig, das feine Pulver verbrennt leicht unter B. eines N enthaltenden Prod. Über die Einw. von N vgl. bei CaSi<sub>2</sub>N<sub>3</sub> und Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [S. 1291]. Leicht von den Halogenen beim Erhitzen angegriffen. — Unl. in allen Lösungsmitteln. W., Säuren und Alkalien verändern leicht. — K. W. greift kaum an. Beim Erwärmen geht Ca unter Entw. von H in Lsg. Die Gasentw. hört nach einiger Zeit (5 Min. bei 0.16 g) auf; beim weiteren Kochen tritt nur noch mäßige Entw. (z. B. nach 5 Min. 31.4 ccm Gas, nach 10 Min. 1.2 mehr, 15 Min. 0.7 mehr) ein. Die bei der Haupt-Entw. erhaltene Menge H wächst mit der Menge des W. und stark mit seinem Gehalt an CO<sub>2</sub>. Durch mehrmaliges Aufkochen mit frischem W. kann vollständige Zers. bewirkt werden. Ca(OH)<sub>2</sub>-Lsg. wirkt hemmend auf die Zers. Wird sofort Kalkwasser angewandt, so entwickelt sich nur ganz wenig H. [Vgl. jedoch MOISSAN, ds. Handb. III, 1, 243.] — Verd. Laugen und Alkalikarbonat-Lsg. lösen unter Entw. von H. — Konz. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greifen kaum an. Liefert beim Kochen mit HCl rein gelbe Silicone, mit Essig-säure einen schwarzen kristallinischen Körper, der mit konz. HCl ebenfalls rein gelbe Silicone gibt. Diese entstehen auch bei aufeinander folgendem Kochen mit W. und konz. HCl. Kocht man zuerst mit W., dann mit Essigsäure und schließlich mit HCl, oder nacheinander mit Essigsäure, W. und HCl, so ent-steht ein graugelber Körper, wahrscheinlich ein Gemisch eines schwarzen und gelben. Verd. HCl gibt wenig selbstentzündlichen H, daneben als End-prod. ein gelblichweißes Silicon. Durch Kochen mit verd. HCl tritt weitere Zers. ein, die nach 4 bis 5 Stunden vollständig ist. Die Geschwindigkeit der Zers. ist anfangs gleich der durch Essigsäure [vgl. unten], fällt aber viel schneller ab. So geben 0.0999 g Ca<sub>6</sub>Si<sub>10</sub> mit 2 n. HCl

nach	5	10	15	20	25	30 Min.
	41.5	50.5	56.0	60.3	63.7	66.7 ccm H.

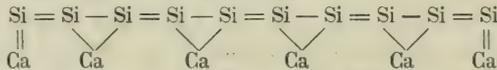
Die Silicone haben je nach der Konz. der HCl oder der Dauer der Einw. verschiedene Zus. Konz. HCl wirkt fast ohne B. von selbstentzündlichem H ein. Die Zers.-Geschwindigkeit beim Kochen ist viel geringer als bei verd. So lieferten 0.1037 g  $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$  nach

	5	10	15	20	25 Min.
	37.4	42.3	46.2	48.3	49.8 ccm H.

Je konzentrierter die HCl ist, desto schwerer werden die Silicone zers. — Essigsäure wirkt schon in ganz verd. Lsgg. und in der Kälte ein. So lieferten 0.1208 g  $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$

nach	5	10	15	20	25 Min.
	36.1	44.0	51.5	57.4	62.4 ccm H.

[Vgl. a. die einzelnen Silicone.] Konstitutionsformel:



[Ausführliche Begründung im Original.] FORMHALS (*Dissert.*, 9, 18); KOLB.

		FORMHALS; KOLB	
Ca	45.86	(44.34)	46.50
Si	54.14	(52.85)	53.50
(Fe		( 0.95))	
$\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$	100.00	(98.14)	100.00

Die eingeklammerten Werte sind in dem mit Zuckerwasser gereinigten Prod. direkt gef., die anderen unter Berücksichtigung der Verunreinigungen aus jenen berechnet. [Näheres hierüber im Original.] FORMHALS; KOLB.

e)  $\text{CaSi}_2$ . I. *Darstellung*. — Zu S. 242, Z. 1 von Abschnitt A. — S. a. Verb. b) und d). — Durch Erhitzen einer zusammengereiften Mischung von 6 g gepulvertem Si und 4 g gefeiltem Ca auf etwa 1000° in der Leere. HACKSPILL. — Entsteht stets bei Überschuf von Si. HÖNIGSCHMID. Beim Zusammenschmelzen von Ca mit Si in dem der Formel  $\text{CaSi}_2$  entsprechenden Verhältnis bleibt viel Si ungebunden und kann kein konstantes Prod. erhalten werden. FORMHALS (*Dissert.*, 9); KOLB.

Zu S. 242, Darst. (2) unter A.I. — Eine unmittelbare Einw. von Si auf CaO findet nicht statt. Reduzierend wirkt  $\text{CaC}_2$ , das sich aus dem Kohlenrohr bildet. Schm. man Siliciumeisen mit  $\text{CaC}_2$ , so bildet sich  $\text{CaSi}_2$ , aber die Rk. ist auch umkehrbar, sodaß im Schmelzkuchen alle vier Prodd. in einer Schlacke von Calciumsilikat vorkommen. FRILLEY.

Zu S. 242, Darst. (3) unter A.I. — JACOBS (*Rep. Brit. Assoc.* 1900, 699). Die B. scheint eine Nebenrk. und zufällig zu sein. Zunächst entsteht, und zwar unter der Reduktions-temp. des  $\text{SiO}_2$ , ein Calciumsilikat, das zu Boden sinkt und sich vom C trennt. FRILLEY.

Zu S. 242, Ende des vorletzten Absatzes. — 5. Man behandelt die nach (3) [ $\alpha$ ] und (5) [ $\beta$ ] unter A, a) erhaltenen Legierungen mit verd. sd. NaOH-Lsg. FRILLEY.

II. *Eigenschaften*. — Zum zweiten Absatz auf S. 243. — Aussehen ähnlich dem des Si. Weich und leicht zu zerschlagen. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 204567 (1907); *C.-B.* 1909 I, 112). [S. dagegen MOISSAN auf S. 243]. Geschm. glänzende M. mit zahlreichen kristallinischen Zuspitzungen. HACKSPILL. Durch Einw. von N entsteht nicht Calciumnitrid [s. GEUTHER auf S. 243], sondern bilden sich Ca, Si und N enthaltende Prodd. FORMHALS (*Dissert.*, 29). Chemisches Verhalten übereinstimmend mit früheren Befunden.  $\text{HNO}_3$  wirkt nicht ein (Unterschied von b)); hinterläßt nach Zers. mit HFl vollständig krist. Silicium. HACKSPILL. Konz. HCl liefert  $\text{CaCl}_2$  und dunkelgelbes Silicon ohne Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Reichliche Mengen des letzteren entstehen bei der Einw. von verd. HCl unter Abscheidung einer hellgelb gefärbten, scheinbar kristallinischen Si-Verb., offenbar teilweise zers. Silicon. — Gef. 34.4% und 34.1% Ca, 59.3 und 59.3 Gesamt-Si, 4.7 freies Si, 6.6 u. 6.2 Fe. HÖNIGSCHMID.

Zu S. 244, Ende von Abschnitt A:

	HÖNIGSCHMID			FRILLEY	
Ca	41.3	41.8	41.2	(5, α)	(5, β)
Si	58.7	58.4	58.5	57.44	58.88
CaSi <sub>2</sub>	100.0	100.2	99.7		

Diese Werte ergeben sich nach Abzug des freien und des an Fe gebundenen Si aus den vorhergehenden direkt gef. Zahlen. HÖNIGSCHMID. — α) Das nach (3) unter A, α) erhaltene Rohprod. hat 31.10% Ca, 64.35 Si, 3.41 Fe; β) das nach (5) erhaltene 15.05 Ca, 83.10 Si, 0.80 Fe. Die Behandlung nach (5) unter e) ergibt Rückstände, die enthalten α) 38.64 Ca, 56.41 Si, 4.25 Fe; β) 39.31 Ca, 58.31 Si, 2.00 Fe. Berücksichtigt man Fe als FeSi<sub>2</sub>, so erhält man die Zahlen in der obigen Tabelle. FRILLEY.

B. *Calciumsilikate*. a) *Natürliche*. α) CaSiO<sub>3</sub>. *Wollastonit*. — Zu S. 244, Z. 4 in diesem Abschnitt. — Monoklin prismatisch. a{100}, c{001}, v{101}, t{101} u. a.; an den Enden m{110}, x{120}, z{320} u. a. Lamellare Zwillinge nach a{100}. Spaltbar nach a und c vollkommen, nach t deutlich. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 238). [Dort auch Optisches nach DES CLOIZEAUX, MICHEL-LÉVY, LACROIX und nach MALLARD.] Gewisse Varietäten phosphoreszieren beim Erhitzen stark mit grüngelbem Lichte. F. W. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 1, (1896) 323; *Z. Kryst.* 30, (1899) 393).

β) CaSiO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Zu S. 244, Ende von Abschnitt B, α, β). — Ähnliche Zus., aber andere Eigenschaften hat ein Quellabsatz von Carmaux (Tarn). Amorph, gelatinös; bei 110° milchweiß und faserig, beim Einlegen in W. wieder gelatinös. D. (bei 110° getrocknet) 1.75. HCl zers. nicht. — Gef. 30.28% CaO, (0.09 Na<sub>2</sub>O, 4.12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 42.30 SiO<sub>2</sub>, 22.50 H<sub>2</sub>O, Summe 99.29. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 100, (1885) 665).

b) *Synthetisch dargestellte*. I. *Auf trockenem Wege*. 1. *Allgemeines*. — Zu S. 245, letzte Zeile von Abschnitt a). — Die Rk. zwischen CaO und SiO<sub>2</sub> geht ohne Schmelzen und weit unterhalb der Schmp. von CaO, SiO<sub>2</sub> oder des eutektischen Gemenges beider vor sich. — Die Rk. zwischen CaCO<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> (1 : 1) beginnt bei 800° (die CO<sub>2</sub>-Abgabe ist bei dieser Temp. vollständig) sehr langsam mit der B. eines l. Silikats und ist bei 1400° nahezu vollständig; die B. eines unl. Silikats wurde nicht festgestellt. Wichtig für die Rk. ist die Höhe der Temp.; ihre Dauer ist von geringer Bedeutung. — Die Rk.-Temp. für die Rk. zwischen CaSO<sub>4</sub> und SiO<sub>2</sub> ist bei Gemischen der Formel 3CaSO<sub>4</sub> : 1SiO<sub>2</sub> und 1CaSO<sub>4</sub> : 3SiO<sub>2</sub> beim Erhitzen auf 1005° bis 1010° in trockner Luft unabhängig von dem Verhältnis, in dem CaSO<sub>4</sub> und SiO<sub>2</sub> zu einander stehen; in jedem Fall bildet sich zunächst ein stärker basisches Silikat als CaSiO<sub>3</sub>, wahrscheinlich Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, das beim Steigen der Temp. weniger basisch wird, bis CaSiO<sub>3</sub> entsteht. Die Verb. Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bleibt jedoch auch bei Steigerung der Temp. bestehen, wenn das Gemisch 3CaO : 1SiO<sub>2</sub> vorliegt. [Näheres, Tabellen und Kurven im Original.] J. W. COBB (*J. Soc. Chem. Ind.* 29, 69, 250; *C.-B.* 1910 I, 2142). — Schmelzpunkte nach der Zusammenstellung von H. PHILIPPI (*Schmelz- u. Lösungsverss. in der Reihe Kalk-Kieselsäure, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] 1908, 29):

	BOUDOUARD	SCHOTT	DAY u. SHEPHERD	RIEKE	PHILIPPI
2CaO, 3SiO <sub>2</sub>	1420		1420	1435	1450
CaO, SiO <sub>2</sub>	1440	1300 (1450)	1512	1525	1515
4CaO, 3SiO <sub>2</sub>	1425		1500		1495
2CaO, SiO <sub>2</sub>	1460	S. K. 38 (1910)	2080	1650	2000 bis 2100
3CaO, SiO <sub>2</sub>	1500	S. K. 39			2200 bis 2300

[S. K. = Seger-Kegel. BOUDOUARD (*J. Ir. Steel Inst.* 67, (1905) 352). SCHOTT (*Kalksilikate u. Kalkaluminat in ihrer Beziehung zum Portland-Cement*). DAY u. SHEPHERD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 22, (1906) 265). RIEKE (*Sprechsaal* 1907). — Bei Einw. von gefälltem SiO<sub>2</sub> oder pulverförmigem Sand (doch ist dann die Rk. langsamer) auf geschm. CaCl<sub>2</sub> bei Ggw. von Wasserdampf ist die Natur der erhaltenen Prodd. veränderlich mit der Dauer des Vers., dem Verhältnis und dem Reinheitsgrad der angewandten Substanzen. Aus 1 Aeq. CaCl<sub>2</sub> und 1 Aeq. bzw. 2 Aeq. SiO<sub>2</sub>

entsteht  $\text{CaSiO}_3$  bzw.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Bei Ggw. von 7 Aeq.  $\text{CaCl}_2$  erhält man chlorierte Silikate. Ist das Ca-Salz mit 20% Alkalichlorid gemischt, so bildet sich ein mit Wollastonit identisches kristallisiertes Bisilikat. A. GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 546). — Alle Calciumsilikate werden durch wss. Lösungsmittel angegriffen, um so weniger, je höher der Gehalt an  $\text{SiO}_2$  ist. W. und n/10. KOH wirken am wenigsten ein. n/10. HCl zers. alle quantitativ, wenn nur eine genügende Menge freier Säure zugegen ist. Gesättigte Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zers. die an CaO reichen Silikate quantitativ, greift die an  $\text{SiO}_2$  reichen weniger an. Ähnlich, aber nicht so stark, wirkt 10%ige Zucker-Lsg. Die Menge der zers. Substanz ist abhängig von dem Mengenverhältnis zwischen Silikat und Lösungsmittel. PHILIPPI (*Dissert.*, 45). — Die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in geschm.  $\text{CaCl}_2$  beträgt bei  $800^\circ$  2.5%  $\text{SiO}_2$ , bei  $850^\circ$  3.8, bei  $900^\circ$  5.4, bei  $950^\circ$  7.6 [Kurve im Original]. W. LOEWENSTEIN (*Über Lsgg. von Kalk u. Kieselsäure in geschm. Chlorcalcium, Dissert., Berlin 1909*, 23).

2. *Spezielle Mischungen.*  $\beta$ ) 2 Mol. CaO auf 1 Mol.  $\text{SiO}_2$ . *Calciumorthosilikat.* — Zu S. 245, Z. 15 v. u. — Beteiligt sich an der Erhärtung des Portlandzements nur durch sein Quellungsvermögen, nicht durch Hydrolyse, da es als feines Pulver in 30 Tagen nur 0.07 bis 0.15% W., in mehreren Jahren 0.9% bindet und nicht  $\text{Ca(OH)}_2$  ausscheidet. K. ZULKOWSKI (*St. u. Eisen* **27**, 1062, 1098; *C.-B.* **1907** II, 856).

Zu S. 245, Z. 13 v. u. — Bei Einw. von  $\text{SiO}_2$  auf geschm.  $\text{CaCl}_2$  (1:2 Aeqq.) bei Ggw. von Wasserdampf ist der Gew.-Verlust entsprechend der B. des Orthosilikats. Die Verb. konnte so in Kristallen nicht erhalten werden. Das Prod. ist ll. in  $\text{HNO}_3$  oder selbst in verd. (1:20) k. Essigsäure. GORGEU. — Trägt man in geschm.  $\text{CaCl}_2$  pulvriges  $\text{SiO}_2$  ein, so löst es sich (die Lösungswärme ergibt sich zu (Mittel aus 4 Bestt.) — 19225 cal.) in der Schmelze unter B. von  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (nicht  $\text{CaSiO}_3$ ; vgl. DE LALANDE u. PRUD'HOMME (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 290)).  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  bildet sich auch in einer  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze mit CaO-Gehalt, die sich in Porzellanröhren befindet, indem aus der Wandung der Röhren  $\text{SiO}_2$  herausgelöst wird. — Die Analysen ergeben stets einen Überschuf von CaO [näheres im Original]; es wurden gef. auf

% $\text{SiO}_2$	2.02	1.82	1.92	1.08	0.54	1.74	2.95	3.85
% CaO	4.06	3.97	4.78	3.15	1.31	5.3	6.8	8.23
ber. % CaO	3.8	3.39	3.57	2.1	1.02	3.03	5.5	7.2

W. LOEWENSTEIN (*Dissert.*, 27).

Zu S. 245, Z. 2 v. u. — Auch die kristallinische M., zu der Hochofenschlacken von der annähernden Zus.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  erstarren, zerfällt nach kurzer Zeit zu einem lockeren Pulver. VOGT (*Silikatschmelzlösungen, Christiania 1903*, I, 94).

Zu S. 246, Z. 2 v. o. — Fl. Kohlenstoffeisen reduziert zu Si im Kohlentiegel. nicht oder wenig, wenn er mit CaO ausgefüttert wird. H. HANEMANN (*Über die Reduktion von Si aus Tiegelmater. durch geschm. kohlehalt. Eisen, Dissert., Berlin [Technische Hochschule] 1909*, 21).

$\delta$ )  $\text{CaSiO}_3$ . *Calciummetasilikat.* — Gleich hinter der Formel ist auf S. 246 einzufügen. — Kristallisiert monoklin oder hexagonal. Die letztere Modifikation ist nach DAY u. SHEPHERD (*Am. J. sci. Sill.* [4] **22**, (1906) 296) pseudo-hexagonal, wahrscheinlich monoklin. [S. a. S. 247, Z. 3 und 4 v. o.]

Zu S. 246, Schluß von (2) unter  $\delta$ ). — Die von LECHARTIER erhaltenen Kristalle sind hexagonal. VOGT (*Ark. Math. Naturv.* **13** u. **14**, (1892) 60; *Z. Kryst.* **21**, (1893) 169). DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* **1886** I, 119).

Zu S. 246, hinter Darst. (4) von  $\delta$ ). — 5. Man hält ein Gemenge von 1 g  $\text{SiO}_2$ , 15 g  $\text{CaCl}_2$  und 3 g NaCl  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Kirschrotglut in feuchter Atmosphäre geschmolzen (es ist unwahrscheinlich, daß man so die Verb. erhält, C. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 120)), behandelt die erkaltete zerstoßene M., die außer langen Prismen von  $\delta$ )  $\text{CaCl}_2$ , geringe Mengen von Chlorsilikaten

und Tridymit enthält, mit k. von  $\text{CO}_2$  freiem W. und mit verd. Essigsäure (1 Vol. : 20 Vol. W.) und trocknet den Rückstand (Verb.  $\delta$ ) im Gemenge mit Tridymit. [Vgl. a. S. 246, Z. 9 bis 7 v. u.] A. GORGEU (*Bull. soc. frang. minér.* **10**, (1887) 273; *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 550).

Zu S. 246, Z. 4 v. u. — Pseudowollastonit, D.<sup>18</sup> 2.91, schmilzt bei 1502°. WALLACE (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; C.-B. **1909** II, 415).

Zu S. 246, Z. 3 v. u. — Statt „andere in Hochofenschlacke“ lies: andere, wie VOGT (*Arch. Math. Nat.* **13** u. **14**, (1892) 68; *Z. Kryst.* **21**, (1893) 169; *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **9**, (1884), No. 1, 86; *Z. Kryst.* **11**, (1886) 323), in Hochofenschlacken . . .

Zu S. 246, Z. 1 v. u. und S. 247, Z. 1 v. o. — Monokline Nadeln neben rhombischen Kristallen in einer Pribamer Schlacke vom Verschmelzen von „Dürreizen“. HEBERDEY. Monokline Nadeln in kalkreichen Fabrikgläsern. MOROZEWICZ.

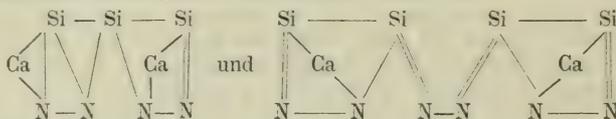
Zu S. 247, Z. 4 v. o. — Monoklin prismatische Modifikation:  $a : b : c = 1.0523 : 1 : 0.9694$ ;  $\beta = 95^\circ 24.5'$ . GROSSER bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 237). D. 2.912 bis 2.915. ALLEN u. WHITE. Hexagonale Modifikation: D. 2.86, VOGT; 2.88 bis 2.90. DOELTER. Über die Existenz zweier isomerer Formen vgl. a. ZULKOWSKI, A. MEYER (*Thonind. Ztg.* **1901**, 1242) und ROHLAND (*Der Portlandzement*, S. 42). — Nach (5) lange Prismen mit Längsauslöschung. D. 2.88. Härte 3.5. Wenig schmelzbar. GORGEU. F. 1512°. LEBEDEV (a. a. O., 317). L. in geschm.  $\text{CaCl}_2$  (aus dieser Schmelze bei Ggw. von überschüssigem  $\text{SiO}_2$  schöne Kristalle). L. in etwa 100000 T. W.; die Lsg. bläut rotes Lackmuspapier. Mit  $\text{CO}_2$  gesättigtes W. wirkt langsam. GORGEU. Vor der Erhärtung (Hydrolyse) des Portlandzements und der Hochofenschlacken bilden sich ziemlich labile Doppelverb. von  $\text{CaSiO}_3$  mit Bicalciumaluminat, O. SCHOTT (*Kalksilikate u. Kalkaluminat in ihren Beziehungen zum Portlandzement, Dissert.*), die erst zerfallen müssen. ZULKOWSKI. Der Überschuß an CaO im Portlandzement ist als feste Lsg. anzunehmen. SCHOTT. Die Erhärtung wird bei Schlacken, die arm an CaO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind, durch Zusatz von CaO oder anderen alkal. Stoffen, vielfach auch durch Erhitzen, beschleunigt.  $\text{CaSiO}_3$  nimmt bei Anwendung größerer Mengen W. weniger Hydrat-W. auf als bei kleineren. Die Hydrolyse erreicht nicht die durch die B. von  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  und CaO gegebene Grenze. ZULKOWSKY. Sd. HCl zers. vollständig; durch verd. HCl wird ein Teil (um so weniger je konzentrierter die HCl ist der Kieselsäure pulvrig und l. in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten. K. verd. Essigsäure greift nicht merklich an. Alle diese Eigenschaften hat auch der Wollastonit, nur Härte 5. — GORGEU. — Fl. Kohlenstoffeisen reduziert zu Silicium. HANEMANN. — Gef. (nach Abzug von 12.7% Tridymit) 47.9% CaO, 52.1  $\text{SiO}_2$  (ber. 48.3, 51.7). GORGEU.

Auf S. 249 ist vor Abschnitt C. einzufügen:

B<sup>1</sup>. *Silicium, Calcium und Stickstoff.* a) *Allgemeines.* — Die Prodd. gestatten eine Nutzbarmachung des Luft-N. — Geben im Boden langsam N ab. Eindampfen mit Alkalihydroxyd oder Überhitzen mit W.-Dampf liefert  $\text{NH}_3$ ; Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , besser mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und C Natriumcyanid. R. FORMHALS (*Über die Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigkeit für Stickstoff, Dissert., Darmstadt (Gießen) 1909*, 43).

b)  $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{CaSi}_2\text{N}_3$ . — Erhitzt man  $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$  in reinem und trockenem N (aus  $\text{NaNO}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , gewaschen durch Pyrogallol und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , getrocknet mit  $\text{CaCl}_2$ ), so tritt bei 1010° starke Absorption ein, während die Temp. plötzlich um 80° bis 100° steigt. Bei 1250° bis 1300° erfolgt nochmals, aber ganz allmählich Absorption, bei niederer Temp., wenn man vor der zweiten Behandlung fein pulvert. Gewichtszunahme erst 22% bis 26%, später noch 8% bis 12%, zusammen 27.6%. [Vgl. a. die sehr ausführlichen Angaben im Original.] Die Rk. verläuft nach  $\text{Ca}_6\text{Si}_{10} + 14\text{N} = 2\text{CaSi}_2\text{N}_3 + 2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{N}_4$  (gef. 40.3%  $\text{CaSi}_2\text{N}_3$ , ber. 38.54). — Das Gemenge ist ein fast weißes Pulver. Riecht schwach nach  $\text{NH}_3$ . Zers. sich durch Kochen mit W. sehr langsam unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$ , etwas schneller mit verd. NaOH. Konz. HCl verändert äußerlich nicht,

löst aber einen Teil des Ca und spaltet einen Teil des N als  $\text{NH}_3$  ab. Beim längeren Kochen mit HCl wird die M. schwammiger. Die größte Menge  $\text{NH}_3$  wird erhalten, wenn man erst mit HCl kocht, hierauf mit NaOH übersättigt, wobei sich etwas H entw., und dann  $\text{NH}_3$  abdestilliert. Vollständig ist N nur durch Schmelzen mit KOH abzuspalten. Das Prod. verhält sich also fast wie Siliciumnitrid. — Es besteht aus zwei Körpern, daß bei Behandlung mit HCl und NaOH fast genau die Hälfte des N als  $\text{NH}_3$  abgespalten wird, während die andere Hälfte im Rückstand verbleibt. Der Rückstand, 40.3%  $\text{CaSi}_2\text{N}_3$ , ein graues, unsmelzbares, unl. Pulver, das durch HCl und NaOH nur sehr langsam zers. wird, verhält sich genau wie Siliciumnitrid. Für den zersetzbaren Anteil des ursprünglichen Prod., [der nicht für sich isoliert wurde], läßt sich aus der Analyse des Gesamt-Prod. und der des unzers. Prod. die Formel  $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{N}_4$  berechnen. [Genaueres im Original.] Konstitutionsformeln:



FORMHALS (*Dissert.*, 30); KOLB.

	Berechnet für		FORMHALS; KOLB		
	$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_4$	$\text{CaSi}_2\text{N}_3$	Ursprüngl. Prod.	$\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{CaSi}_2\text{N}_3$
Ca	36.20	28.84	32.77	36.62	26.85
Si	38.45	40.86	39.18	38.95	40.92
N	25.35	30.30	26.73	24.43	30.92
	100.00	100.00	98.68	100.00	98.69

c)  $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}\text{N}_{10}$  (oder  $\text{Ca}_{12}\text{Si}_{10}\text{N}_{10}$ ?) — Wie b) aus  $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$ . Dieses nimmt von 950° bis 960° an N auf, bei 1000° lebhafter, zunächst 12% bis 13%, bei einer zweiten und dritten Behandlung noch je 2% bis 3%, zusammen 15.53%. — Schwarzgrau mit grünlichem Strich. Riecht anfangs stark nach  $\text{NH}_3$ . Wasser und KOH zers. langsam. W. spaltet nach einstündigem Kochen 4.5% N als  $\text{NH}_3$  ab, verd. NaOH etwa 6%. HCl zers. vollständig unter B. des grüngelben schwammförmigen Silicons  $\text{H}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{13}$  [S. 1253]; Kochen mit HCl und Übersättigen mit NaOH liefert 14.9% N. Eine Konstitutionsformel konnte nicht ermittelt werden. — Gef. 51.92% Ca, 29.35 Si, 1.17 Fe, 14.84 u. 14.9 N. FORMHALS; KOLB.

	Berechnet für		FORMHALS; KOLB
	$\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}\text{N}_{10}$	$\text{Ca}_{12}\text{Si}_{10}\text{N}_{10}$	
Ca	50.99	53.16	52.83
Si	32.83	31.37	31.33
N	16.18	15.47	15.84
	100.00	100.00	100.00

Die Zahlen in der letzten Vertikalreihe aus den vorher genannten direkt gef. Werten unter Berücksichtigung von 1.17% Fe in der Substanz selbst und 2.85% Ca im  $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$  ber. FORMHALS; KOLB.

B<sup>2</sup>. *Silicium, Calcium und Schwefel.* — Bei thermischer Unters. des Systems  $\text{CaSiO}_3$ -CaS konnte das Erstarrungsdiagramm nur im Konz.-Intervall von 0 bis 50% CaS festgestellt werden. Die Abkühlungskurven aller Schmelzen weisen je drei Haltepunkte auf, von denen der erste dem Anfangspunkt, der zweite dem Endpunkt der Erstarrung, der dritte dem Zerfallspunkte der gebildeten festen Lsg. entspricht.  $\text{CaSiO}_3$  und CaS bilden also in der Schmelze eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, die im festen Zustande (bei 1200° bis 1300°) in ihre Komponenten zerfallen. Die optische Unters. von Schliften führt zu denselben Ergebnissen. [Schmp.-Tabelle, Kurven und Einzelheiten im Original.] J. P. LEBEDEW (*Z. anorg. Chem.* **70**, 301; *C.-B.* **1911** II, 661).

C. *Silicium, Calcium und Fluor.* a) *Calciumsilicofluorid.*  $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 249, Z. 9 von Abschnitt a). — Mkr. verlängerte sechsseitige Täfelchen mit den Kantewinkeln  $66^\circ$ ,  $59^\circ$  und  $56^\circ$ , wahrscheinlich isomorph mit  $\text{SrSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . HAUSHOFER (*Mkr. Rkk., Braunschweig* 1885, 39). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 548).]

b) *Calciumsilikate mit Calciumfluorid.*  $\alpha$ ) *Natürlich.* — Auf S. 249, Z. 7 v. u. ist vor  $\text{H}_4\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{11}\text{Fl}$ , das  $\alpha^2$ ) wird, einzufügen:

$\alpha^1$ ) *Cuspidin.* — Wahrscheinlich  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , in dem  $\frac{1}{3}$  des  $\text{CaO}$  durch  $\text{CaFl}_2$  ersetzt ist. — Fleischrote monokline Kristalle. D. 2.853 bis 2.860. Härte 5 bis 6. Schm. schwierig zu einem blasigen Glase. L. in verd. Säuren unter Zurücklassung von  $\text{CaFl}_2$ . SCACCHI (*Rend. Accad. Nap., Oktober* 1876; *Bull. soc. franç. minér.* 1, (1878) 131).

D. *Calciumsilikate mit Calciumchlorid.* — Hier hinter ist auf S. 250, Z. 1 v. o. einzufügen:

a)  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaSiO}_3$ . — [Noch nicht rein erhalten.] — 1. Man schm.  $\text{SiO}_2$  oder ein Gemenge von  $\text{CaSiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  mit 20 T.  $\text{CaCl}_2$  bei Kirschrotglut, bis die Fl. bei häufigem Schütteln fast klar wird, zerbricht den Schmelzkuchen nach dem Erkalten, behandelt mehrfach mit abs. A., bis das freie  $\text{CaCl}_2$  völlig gelöst ist und trocknet schnell auf Thon und in der Leere. Man erhält so ein Gemisch von unverändertem  $\text{SiO}_2$ , von wenig Bisilikat-kristallen und von zahlreichen hexagonalen gut ausgebildeten Platten und Haufen von kleinen dünnen Blättchen. — 2.  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaSiO}_3$  kann auch durch Schmelzen von  $\text{CaSiO}_3$  in  $\text{CaCl}_2$  erhalten werden. Hierbei ist die notwendige Temp. höher als bei  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . — Leicht schmelzbar bei lebhafter Rotglut unter allmählichem Verlust von Cl bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. Stark hygroskopisch. W. zers. bei langer Einw., noch langsamer, wenn es  $\text{CaCl}_2$  enthält. Mit  $\text{CO}_2$  gesättigtes W. zers. in weniger als 48 Stunden. A. GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [6] 4, (1885) 548).

	Berechnet für			GORGEU
	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaSiO}_3$	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$		
Ca	17.60	14.10	15.50	16.90
Cl	31.30	25.10	27.40	30.00
CaO	24.70	39.60	34.50	30.70
$\text{SiO}_2$	26.40	21.20	22.60	22.40
	100.00	100.00	100.00	100.00

Die Zahlen in der dritten und vierten Vertikalreihe nach Abzug von  $\text{H}_2\text{O}$  und von Bisilikat ber. Die Analysen-Ergebnisse liefern  $\text{CaO} : \text{Cl}_2 : \text{SiO}_2 = 3.3 : 1 : 2$  bzw.  $3 : 1.1 : 2$ , was darauf deutet, daß ein doppeltes Chlorsilikat vorliegt (wenn die Lamellen und die hexagonalen Kristalle dieselbe Verb. darstellen), oder (im andern Falle) ein Gemenge von neutralem und hexagonalem sauren Chlorsilikat. Die letzte Annahme ist wahrscheinlicher. GORGEU.

b)  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . — Zu S. 250, Abschnitt D. — [S. Abschnitt a).] — Auch darstellbar durch direktes Zusammenschmelzen von  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  mit  $\text{CaCl}_2$ . — Eigenschaften ähnlich wie bei a). GORGEU.

E. *Calciumsilikate mit Calciumphosphat.* — Zu S. 250, Abschnitt E. —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . — D. 3.04. CARNOT u. RICHARD (*Compt. rend.* 97, (1883) 316; *Bull. soc. franç. minér.* 6, (1883) 237).

F. *Borhaltige Calciumsilikate.*  $\alpha$ )  $\text{CaB}_2(\text{SiO}_4)_2$ . *Danburit.* — Zu S. 250, Abschnitt F,  $\alpha$ ). — Analysen von SMITH u. BRUSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 16, (1853) 365); W. J. COMSTOCK bei G. J. BRUSH u. E. S. DANA (*Z. Kryst.* 5, (1881) 183).

$\delta$ ) *Bakerit.* — Zu S. 250, Abschnitt F,  $\delta$ ). — Die Formel ist nach W. B. GILES (*Miner. Mag.* 13, (1903) 348; *Z. Kryst.* 41, (1906) 424)  $8\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

H. *Calciumsilikat mit Calciumsulfat und Calciumkarbonat.* — Zu S. 250, Z. 3 v. u. — Enthält die gesamten 15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Kristallwasser und ist als wasserhaltiges tetragenes Doppelsalz im Sinne MEYERHOFFERS anzusehen. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* 14; *N. Jahrb. Miner.* 1910 I, 177; *C.-B.* 1910 I, 2030). — Gelform bekannt; ist eine quaternäre Adsorptions-Verb., die durch Anlagerung der Mol.  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaSO}_4$  an ein dem Plom-

hierit (Gel) ähmliches Prod.  $\text{CaSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  entstanden ist. BANCO bei C. DOELTER u. F. CORNU (*Z. Chem. Ind. Koll.* 4, 39; *C.-B.* 1909 II, 1157). — *Thaumasit* aus Paterson, N. Y., hat die Formel  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (von NORDENSKIÖLD u. LINDBSTRÖM mit 14 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  angegeben). Feine blättrig-fasrige Massen, die dem Anhydrit gleichen, oder deutlichere längliche zerreibliche Blätter von der Struktur des Alunogens. U. Mk. homogen, monoklin. Verliert bei 100° fast nichts. W. löst nach einiger Zeit sehr wenig  $\text{CaSO}_4$ . Ll. in HCl. — Gef. in der mehr kristallinischen Varietät 27.30%  $\text{CaO}$ , (0.30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 12.60  $\text{SO}_3$ , 8.25  $\text{CO}_2$ , 8.95  $\text{SiO}_2$ , 43.70  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 101.10. Das kompaktere Prod. gab fast dieselben Mengen  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In dem Mineral aus Schweden waren früher gef. 27.82%  $\text{CaO}$ , 13.25  $\text{SO}_3$ , 7.28  $\text{CO}_2$ , 9.93  $\text{SiO}_2$ , 41.72  $\text{H}_2\text{O}$ . F. PISANI (*Bull. soc. franç. minér.* 19, (1896) 85). Weiß, seidenglänzend, faserig. D. 1.84. Gef. 26.81%  $\text{CaO}$ , 12.60  $\text{SO}_3$ , 6.98  $\text{CO}_2$ , 10.14  $\text{SiO}_2$ , 42.97  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.20  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ , 0.23  $\text{MgO}$ , Spuren von Alkalien und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Summe 99.93. B. S. BUTLER u. W. T. SCHALLER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 31, 131; *Z. Kryst.* 49, 236; *C.-B.* 1911 I, 1080).

K. *Calciumsilikate, die Kalium und Fluor enthalten.* — Zu S. 251, Z. 4 des Abschnitts K. — *Natürlich.* *Apophyllit.* Von Teigarhorn (Island): D. 2.379;  $c = 1.2435$ . O. B. BÖGGILD (*Z. Kryst.* 49, 239; *C.-B.* 1911 II, 299). — *Künstlich.* Durch 30tägiges Erhitzen von Okenit mit Kaliumsilikat und  $\text{CO}_2$  enthaltendem W. bei 200° in einem Flintenlauf mkr., aber recht deutliche Kristalle von Apophyllit. C. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* 1890 I, 120). Apophyllit läßt sich bei 180° in W. in einer verschlossenen Röhre umkristallisieren, WÖHLER bei DOELTER; löst sich bei höherem Druck bei gewöhnlicher Temp. nicht. BUNSEN bei DOELTER. — Man erhält aus gepulvertem Apophyllit und W. nach Einleiten von  $\text{CO}_2$  durch drei Wochen langes Erhitzen auf 150° bis 160° kleine vollkommen durchsichtige wasserhelle kurz säulenförmige, ein Prisma, die verwendete Pyramide und die Basis zeigende Kristalle. Andere sind mehr tafelförmig und löschen grade aus. [Optisches Verhalten des Apophyllits in der Hitze im Original.] — Der bei 240° entweichende wieder aufnehmbare  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt beträgt etwa 45% des Gesamtgehalts; bei 260° entweichen etwa 55%, ebenfalls wieder aufnehmbar. Etwa die Hälfte des Gehalts an  $\text{H}_2\text{O}$  ist wieder aufnehmbar. Der Gesamtgehalt schwankt zwischen 16% und 19%. — Man erhält die Formeln  $\text{R}_2\text{CaH}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{CaSiO}_3 \cdot \text{SiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . DOELTER.

Auf S. 251 ist vor Abschnitt L. einzufügen:

K<sup>1</sup>. *Lithiumcalciumsilikate.* —  $\text{CaSiO}_3$  gibt mit  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  Mischkristalle mit einer Lücke von 25% bis 84%  $\text{CaSiO}_3$ . WALLACE (*Z. anorg. Chem.* 63, 1; *C.-B.* 1909 II, 415).

L. *Natriumcalciumsilikate.* b) *Künstlich.* I. *Auf trockenem Wege.* — Zu S. 251, Z. 3 v. u. —  $\text{CaSiO}_3$  gibt mit Natriumsilikat zwei Reihen Mischkristalle, getrennt durch eine Lücke mit 70% bis 80%  $\text{CaSiO}_3$ . Die von KULTASCHEFF [S. 251] angegebene Verb.  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{CaSiO}_3$  ist auf Grund der thermischen Unters. zu streichen. Ob eine Verb.  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3$  besteht, bleibt ungewiss. WALLACE.

N. *Baryumcalciumsilikate.* — Zu S. 253, Z. 1 von Abschnitt N. — Das Erstarrungsdiagramm des Systems  $\text{BaSiO}_3$ - $\text{CaSiO}_3$  läßt sich in seinem mittleren Teil nicht genauer feststellen, weil die Schmelzen gewöhnlich in zwei Schichten gleicher Zus., deren obere krist., deren untere zu einem amorphen Glase erstarrt, zerfallen. Es besteht jedoch aus einer kontinuierlichen mit einem scharf ausgeprägten Temp.-Minimum versehenen Kurve, was auf eine ununterbrochene Reihe von festen Lsgg. hinweist. Die optische Unters. von Schlifren der Schmelzen führt zu denselben Ergebnissen. [Schmp.-Tabelle, Kurven mit Einzelheiten im Original.] P. LEBEDEW (*Z. anorg. Chem.* 70, 316; *C.-B.* 1911 II, 661).

## Silicium und Magnesium.

A. *Magnesiumsilicide.* — Hier hinter ist auf S. 253 einzufügen:

a) *Allgemeines, verschiedene Verbindungen und Produkte von unbestimmter Zusammensetzung.* — Es folgt nun das auf S. 253 bis 255 Gebrachte mit den folgenden Ergänzungen:

Zu S. 253, Z. 6 von Abschnitt A. — Durch thermische Analyse wurde gefunden, daß Mg und Si sich flüssig in allen Verhältnissen mischen. Misch-

kristalle treten nicht auf, dagegen eine Verb.  $Mg_2Si$  [vgl. diese]. — Es wird käufliches oder reines 99.2%ig. Si mit Mg unter H im Kohleröhrchen geschmolzen. Kohle ist brauchbar, da Mg nach dem Zusammenschmelzen mit Zuckerkohle zwar beim Behandeln mit Säuren Geruch nach Kohlenwasserstoffen gab, aber sich im F. und in der Struktur nicht veränderte. Porzellan wird von Mg reduziert. Magnesia saugt infolge der Porosität die Schmelzen auf. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **61**, 46; *C.-B.* **1909 I**, 435). — Erhitzt man gleiche Mol. MgO und 99%ig. SiC 10 Minuten auf 1740°, so zeigt sich keine beginnende Rk. An der Oberfläche entsteht eine dünne Schicht von geschm. Magnesiumsilikat. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 737). — Man schm. Mg-Feilspäne mit krist. Si in Ggw. von wenig  $K_2SiF_6$  oder erhitzt in einem Thontiegel im Perrot-Ofen Mg-Stücke mit wechselnden Mengen eines Gemisches aus 200 T.  $K_2SiF_6$  und 48 T. Mg. — Die mit  $Al_2O_3$  polierten Flächen zeigen u. Mk. folgendes: Legierungen mit 0.38% und 1.37% Si weisen Körner von Mg auf, zwischen ihnen ein Eutektikum ohne Abscheidung von Si-Kristallen. Von etwa 2% Si an treten Kristalle eines Silicids ( $Mg_2Si$ ) auf, die bei 7% Si schon sehr zahlreich sind, inmitten eines an Mg sehr reichen Eutektikums. Mit zunehmendem Gehalt an Si wächst die Menge der Kristalle, sodaß die Oberfläche einer Legierung mit 36.15% Si fast völlig homogen erscheint. Darüber ändert sich das Aussehen vollständig. Eine Legierung mit 42.01% Si zeigt kristallinische Körner mit Spaltungslinien und ein vom ersteren verschiedenes Eutektikum. Es besteht aus bläulichweißen und andern schieferblauen viel härteren Teilen. Beim Ätzen mit verd. HCl wird  $Mg_2Si$  angegriffen und erscheint schwarz, während andere Teile im Eutektikum glänzend und unangegriffen bleiben: Si. Bei mehr als 50% Si erscheint Si in gut ausgebildeten Kristallen im Eutektischen. Sie schließen zuweißen  $Mg_2Si$  ein. P. LEBEAU u. F. BOSSUET (*Compt. rend.* **146**, (1908) 282; *Rev. Mét.* **6**, (1909) 273).

b)  $Mg_2Si$ . — 3. Aus den Elementen. — Zu S. 254, Z. 2 von Abschnitt 3. — S. a. S. 254, Z. 9 bis 6 v. u. — Bildet sich bei direkter Einw. von Mg auf Si als einziges Silicid von bestimmter Zus. [S. a. unter a.] Von überschüssigem Mg durch dessen Überführung in eine Organomagnesiumverb. leicht zu trennen. Man behandelt eine Legierung mit etwa 25% Si nach dem Zerkleinern mit Äthyljodid in Ggw. von wasserfreiem Ae., wäscht nach der Auflösung des Mg mit wasserfreiem Ae. nach und entfernt diesen in einem trocknen H-Strom. So in Kristallen. Als homogene geschm. M. durch Erhitzen eines Gemenges aus 100 g  $K_2SiF_6$ , 55 g Mg-Feilspänen und 40 g NaCl in einem Tiegel aus feuerfestem Thon  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf helle Rotglut. LEBEAU u. BOSSUET. Entsteht immer, gleichgültig, ob Mg oder Si im Überschuß ist. HÖNIGSCHMID (*Monatsh.* **30**, 497; *C.-B.* **1909 II**, 1307). — Krist. aus den homogenen Schmelzen von Mg und Si zwischen 42% und 96% Mg. Die Formel ergibt sich aus der Schmelzpunktskurve [vgl. Original]. Eutektikum mit Si bei 42% Mg und 969°, mit Mg bei 96% Mg und 658°. VOGEL.

Zu S. 254, Z. 6 v. u. — Glänzende den Si-Kristallen ähnliche schieferblaue (im reflektierten Lichte) Oktaeder, in dünner Schicht mit rotbrauner Farbe durchsichtig. D. etwa 2. Härte zwischen der des Flußspaths und Orthoklas. LEBEAU u. BOSSUET. Die nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. dargestellten wohl geschmolzenen Stücke zeigen großblättrig kristallinische Struktur, sind von ausgesprochen blauer Farbe. Die freies Si enthaltenden Proben sind himmelblau. Die dunkler gefärbten Stücke enthalten nur minimale Mengen von freiem Si, aber kein überschüssiges Mg, da sie mit Äthyljodid und Ae. nicht reagieren. HÖNIGSCHMID. — Leicht zerbröckelndes Konglomerat glänzender blaßblauer

Kristalle. Ziemlich hart und sehr spröde. Schmp. 1102°. Läuft an der Luft auch beim Erhitzen nicht an. VOGEL. — Leicht oxydabel: gibt beim Reiben an einem harten Körper an der Luft glänzende Funken. Beim Erhitzen in der Leere oder in H bei 1100° bis 1200° vollständig in Mg und Si gespalten. Verbrennt beim Erhitzen in O mit lebhaftem Glanze wie Mg unter Hinterlassung von geschm. Magnesiumsilikat. W. wird bei gewöhnlicher Temp. langsam unter Entw. von reinem H zers. HCl greift selbst in der Kälte energisch unter B. von H und selbstentzündlichen Siliciumwasserstoffen an. Reduziert energisch; zers. die meisten O enthaltenden Verb. unter starker Erwärmung. LEBEAU u. BOSSUET. Wird von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> nur langsam, schneller von den verd. Säuren unter Entw. von H angegriffen. HCl, besonders konz., zers. anfangs stürmisch unter Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff; darauf läßt die Rk. bald nach und wird erst beim Erwärmen wieder lebhaft unter Entw. von nicht selbstentzündlichem Gas. Legierungen, die außer der Verb. überschüssiges Mg enthalten, entwickeln mehr, solche mit überschüssigem Si weniger selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff. VOGEL. Kondensiert man die Gase, die HCl aus Magnesiumsilicid entwickelt, in fl. Luft und erwärmt die feste M. wieder auf normale Temp., so erhält man durch wiederholtes Abkühlen und Fraktionieren ein Gasmisch aus SiH<sub>4</sub> und Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [S. 1250] und eine geringe Menge von fl. Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [S. 1250]. Unter den Kondensationsprodd. findet sich eine geringe Menge einer festen, sehr zersetzlichen Substanz, die sich an der Luft unter B. von Si bräunt. LEBEAU (*Compt. rend.* 148, 43; *Bull. soc. chim.* [4] 5, 89; *C.-B.* 1909 I, 623).

		HÖNIGSCHMID			
		I	Ia	II	
	Mg	50.1		56.6	
	Gesamt-Si	47.6		37.5	
	Freies Si		15.6		
	Fe	11.97		5.15	
Berechnet von		HÖNIGSCHMID		LEBEAU u. BOSSUET	
LEBEAU u. BOSSUET				(Kristalle)	
	Mg	63.18	62.0	63.2	63.12
	Si	36.82	37.2	36.0	36.50
	Mg <sub>2</sub> Si	100.00	99.2	99.2	99.52
					99.43

Nach Abzug des freien Si und Eisensilicids. HÖNIGSCHMID.

c) *Verbindungen zweifelhafter Natur.* — Über Mg<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und Mg<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> s. auf S. 253 bis 255.

B. *Magnesiumsilikate.* a) *Natürliche.* I. *Wasserfrei.* a) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Forsterit.* — Zu S. 255, Z. 10 von Abschnitt B, a, I, a. — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.4666 : 1 : 0.5868. Hauptsächlichste Formen b{010}, m{110}, k{021}, o{111}. Deutlich spaltbar nach b. Positive Doppelbrechung, c ist Ebene der optischen Achsen. ARZRUNI bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 248). D. 3.223 bis 3.245. THADDÉEFF bei GROTH.

β) MgSiO<sub>3</sub>. *Enstatit.* — Zu S. 255, Z. 3 von Abschnitt β). — Rhombische Kombinationen m{110}, b{010}, a{100}, q{203}, k{102}, φ{106}, τ{223} und andere Formen, deren Elemente (annähernd 1.035 : 1 : 0.587) fast gleich den für die monoklinen künstlichen Kristalle gef. sind. Genauer meßbar sind die an FeSiO<sub>3</sub> reicheren Mischungen, die teilweise als *Hypersthen* [s. ds. Handb. IV, 2] bekannt sind. P. GROTH (a. a. O., 235). [S. a. S. 256.]

γ) MgSiO<sub>3</sub>. *Kupferit (Anthophyllit), rhombischer Amphibol.* — Zu S. 255, Z. 3 v. u. — Nach dem optischen Verhalten rhombisch. a : b : c = etwa 0.51 : 1 : 0.2. Vollkommen

spaltbar nach einem Prisma  $m\{110\}$ , unvollkommen nach  $b\{010\}$  und  $a\{100\}$ . Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ . P. GROTH. Gibt W. erst bei hoher Temp. und sehr langsam ab. Wahrscheinlich sind alle Amphibole als feste Lsgg. aufzufassen. Gef. in einer Probe aus Edwards, N. Y., 30.98% MgO, 59.29 SiO<sub>2</sub>, 3.80 H<sub>2</sub>O u. a. E. T. ALLEN u. J. K. CLEMENT (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 101; *C.-B.* **1908** II, 2033).

II. Wasserhaltig. — Auf S. 256 ist vor B, a, II, a) einzufügen:

$\alpha^0$ ) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. — *Natricit* bildet graue (Pulver weiß) perlmutterglänzende kristallinische Massen mit konzentrischen Fasern, D. 2.53. Härte 3 bis 4. Unschmelzbar vor dem Lötrohr. Durch Säuren angegriffen. — Gef. (nach Abzug von 23.36% beigemischtem CaCO<sub>3</sub>) 37.96% MgO, (0.98 Na<sub>2</sub>O, 5.64 CaO, 1.33 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.47 MnO, 1.82 FeO), 33.99 SiO<sub>2</sub>, 17.81 H<sub>2</sub>O. N. O. HOLST (*Geol. Fören.* **2**, (1875) 529; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 138).

a) H<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Serpentin und verwandte Mineralien*. — Zu S. 256, Z. 2 des ersten Abschnitts. — Kuttengerber Serpentinminerale. BEKOVSKY (*Programm Realschule Kuttengerberg 1906*; *Z. Kryst.* **45**, 403; *C.-B.* **1908** II, 1630).

Zu S. 256, Z. 8 v. o. — Chrysotil, Edelserpentin und Brownit geben die Hauptmenge des W. über 500° auf einmal ab. Dieses ist Konstitutionswasser und stimmt der Menge nach mit der Formel H<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> überein. Abgesehen davon entweichen bis 500° allmählich beim Chrysotil 3.32% H<sub>2</sub>O, beim Edelserpentin 1.12, beim Bowenit 0.84, die als feste Lsg. (beim Chrysotil wohl auch z. T. als absorbiert) gelten müssen. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030).

Zu S. 256, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Dem Serpentin nahe steht *Pyrodesin*. — Gef. (Mittel aus 2 Best.) 33.07% MgO, (6.85 FeO), 42.45 SiO<sub>2</sub>, 16.40 H<sub>2</sub>O. C. U. SHEPARD (*Contrib. to Miner.*, **1877**; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 141).

Auf S. 256 ist hinter  $\beta$ ) einzufügen:

$\beta^1$ ) Mg<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, 5 bis 6 H<sub>2</sub>O. *Deweylit*. — Von ihm muß eine Spezies abgetrennt werden: *Pseudodeweylit*. Mg<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O. Vorkommen in Chester County, Pa. Gef. 40.50% MgO, 0.41 FeO, 40.25 SiO<sub>2</sub>, 18.31 H<sub>2</sub>O. — Das H<sub>2</sub>O verhält sich bei den Mineralien ähnlich wie beim Meerschäum. ZAMBONINI.

Auf S. 256 ist hinter  $\gamma$ ) einzufügen:

$\gamma^1$ ) Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O. *Pseudodeweylit*. — S. unter  $\beta^1$ ).

$\delta$ ) H<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. *Meerschäum und Sepiolith*. — Zu S. 256, Z. 5 von Abschnitt  $\delta$ ). — Ist eine Adsorption Mg<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·nH<sub>2</sub>O; der oft hervorgehobene vermeintliche Unterschied der Kieselsäuren beruht nur auf der verschiedenen Art des Aufschließens. ZAMBONINI. Eine neue Varietät von Sepiolith fand sich in einer Silbermine in Utha. Faserförmig, weiß (a), bzw. bläulichgrau (β). Verliert die Hälfte seines W. bei 100°, dann nur sehr wenig mehr bis 200°, die letzten Spuren bei voller Rotglut. Gelatinisiert mit HCl, ohne jedoch gänzlich zers. zu werden. — Gef. (a) (Mittel aus 4 Best.) bzw. (β) 52.97 bzw. 50.15% SiO<sub>2</sub>, 0.86 bzw. 2.06 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.70 bzw. 1.02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.14 bzw. 2.09 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.87 bzw. 6.82 CuO, 22.50 bzw. 18.29 MgO, 9.90 bzw. 9.30 H<sub>2</sub>O, 8.80 bzw. 10.32 Feuchtigkeit. A. H. CHESTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **13**, (1877) 296).

b) *Durch Schmelzen erhaltene*. — Gleich hier hinter ist in Z. 1 des letzten Absatzes auf S. 256 einzufügen. —  $\alpha^0$ ) Mit verschiedenem Gehalt an SiO<sub>2</sub>. — Man macht ohne künstl. Flußmittel eine Mischung aus MgO und SiO<sub>2</sub> im elektrischen Ofen leichtflüssig. E. VON SEEMEN (*D. R.-P.* 189 320 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1950). Zur Herst. von Prodd. mit mehr als 70% MgO arbeitet man auf einem fl. Metallbade (Fe), das der Mischung reduziertes Si entzieht. E. VON SEEMEN (*D. R.-P.* 194 949 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1107).

Zu S. 256, Z. 12 v. u. — Vor MgSiO<sub>3</sub> füge  $\zeta$ ) ein, dahinter künstlicher Enstatit. — Hierher gehört auch der vierte Absatz auf S. 257; dann das Folgende (zum Teil schon im Hauptteil). — Man schm. 1. ein Mol. SiO<sub>2</sub> und 1 Mol. MgO in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 58; *Chimie, Paris* **1861**, I, 183); WAHL (*Miner. Mitt.* **26**, (1907) 107); 2. SiO<sub>2</sub> mit MgCl<sub>2</sub>, HAUTEFEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, (1865) 174), FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY (*Synthèse des minér.*, Paris **1882**, 108, 111); 3. SiO<sub>2</sub>, MgO und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 280). — Monoklin und rhombisch. Nach (1) zentimeterlange Prismen  $m\{110\}$  mit  $a\{100\}$ , vollkommen spaltbar nach  $m$ , (110):(110) = 92°29'. EBELMEN. Monoklin, FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY, mit Zwillinglamellen, FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY, VOGT (*Ark. Math. Nat.* **13** u. **14** (1892) 71; *Z. Kryst.* **21**, (1893) 169); monokline Kristalle von {110}, {100}, {010}, {102}, {102}, Zwillinglamellen nach {100}, aus noch dünneren zusammengesetzt, von denen je das eine System vorwaltet. WAHL. Kristalle mit dem gleichen Zwillinglamellen nach (3). FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY. Nach (2) ein ähnliches

Prod. wie nach (1). HAUTEFEUILLE. Ein nach (1) dargestelltes Prod. war rhombisch; solche Kristalle auch in Hochofenschlacken, die reich an  $MgSiO_3$  sind. VOGT. D. 3.161. EBELMEN. Schmp. der monoklin-pyroxenischen Modifikation  $1549^{\circ}$ . WALLACE (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; C.-B. **1909** II, 415).

Auf S. 257, Z. 3 v. o. muß es heißen: *Bull. soc. franç. minér.* **4**, nicht **3**.

c) *Auf nassem Wege erhaltene.*  $MgSiO_3$ . — Zu S. 257, 4. Absatz. — Man leitet zu Mg (Draht oder Blech), das sich in der Mitte eines Porzellanrohrs befindet, von der einen Seite W.-Dämpfe, von der anderen  $SiCl_4$ . — Reifähnlicher Absatz, u. Mkr. völlig analog den in Meteoriten vorkommenden verworrenen Kristallisationen des Enstatits. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* **90**, (1880) 349; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 409).

D. *Magnesiumsilicofluorid.*  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ . — Zu S. 258, Z. 6 v. o. — Um aus der Lsg. von MgO oder  $MgCO_3$  in  $H_2SiF_6$  gute Kristalle zu erhalten, muß man das Eindampfen auf dem Wasserbade bei einer bestimmten Konz. unterbrechen und den Rest der  $H_2SiF_6$  im Exsikkator fortdunsten. Tritt dennoch ein gallertartiger Nd. auf, so darf er nicht durch HFl in Lsg. gebracht werden. P. ENGELSKIRCHEN (*Beiträge zur Kenntnis der Salze der Kiesel- und Titanfluorwasserstoffsäure, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1903**, 37).

Zu S. 258, Ende des ersten Absatzes. — HFl zers. in  $MgF_2$  und  $H_2SiF_6$ . ENGELSKIRCHEN.

*Auf S. 258 ist vor Abschnitt G. einzufügen:*

F<sup>1</sup>. *Lithiummagnesiumsilikat.* —  $MgSiO_3$  gibt mit  $Li_2SiO_3$  Mischkristalle mit einer Lücke von 50% bis 75%  $MgSiO_3$ . WALLACE.

G. *Natriummagnesiumsilikate.* — Zu S. 258, Z. 13 v. u. —  $MgSiO_3$  gibt Mischkristalle mit  $Na_2SiO_3$  von 0% bis 20% und 80% bis 100%  $MgSiO_3$ , dazwischen Gläser. WALLACE.

H. *Calciummagnesiumsilikate.* a) *Natürliche.*  $\gammaAls Metasilikate, Pyroxen- bzw. Augitreihe. — Zu S. 258, Z. 2 v. u. — *Diopsid.* Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.0503:1:0.5894$ ;  $\beta = 90^{\circ}9'$ . Zahlreiche Formen; am häufigsten  $a\{100\}$   $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $f\{310\}$ ,  $u\{322\}$ ,  $o\{342\}$ ,  $c\{102\}$ ,  $p\{102\}$ . Häufig Zwillinge nach  $a$  und  $c$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach  $m$ . D. 3.1 bis 3.3. ZAMBONINI; STORY-MASKELYNE. Optisches: DUFET. Sämtlich bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 236). Diopsid aus metamorphem Kalkstein enthielt 1%  $H_2O$ , das erst bei  $900^{\circ}$  völlig entweicht; solcher der Eruptivgesteine ist wahrscheinlich wasserfrei. Gef. in einer Probe von Ham Island, Alaska, 25.27% CaO, 18.78  $MgO$ , (0.07  $K_2O$ , 0.03  $Na_2O$ ), 54.65  $SiO_2$ , 1.45  $H_2O$ . ALLEN u. CLEMENT.$

*Unter  $\gamma$ , Z. 2 v. o. auf S. 259 ist noch einzufügen:*

$CaMg_3(SiO_3)_4$ . — *Tremolit* oder *Grammatit*. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.5226:1:0.2886$ ,  $\beta = 90^{\circ}17'$ . Nach FLINKS Messungen ber. von ZAMBONINI. Prismen  $\{110\}$  mit  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{130\}$ ,  $\{122\}$ ,  $\{102\}$ , häufig Zwillinge nach  $\{100\}$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $m\{110\}$ . Optisches nach DES CLOIZEAUX und nach FLINK bei P. GROTH (a. a. O., 237). Die Tremolite enthalten 1.7% bis 2.5%  $H_2O$ , das zwar nicht unter  $900^{\circ}$  völlig entweicht, aber nicht chemisch gebunden ist; es liegen feste Lsgg. vor. ALLEN u. CLEMENT.

b) *Künstliche.* — Gleich hier hinter ist auf S. 259, Z. 6 v. u. einzufügen:

$\alpha^0$ ) *Allgemeines.* —  $Ca_2SiO_4$  und  $Mg_2SiO_4$  bilden isodimorphe Mischkristalle. V. PÖSCHL (*Miner. Mitt.* [2] **26**, 413; C.-B. **1908** I, 1946).

$\eta$ )  $CaMgSi_2O_6$  und *Augite*. — Zu S. 260, letzte Zeile von Abschnitt  $\eta$ ). — Als annähernde obere Ausscheidungstemp. ergab sich für künstlichen Diopsid  $1290^{\circ}$  bis  $1250^{\circ}$  [Erhitzungs-, Abkühlungskurve und Einzelheiten im Original]. E. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 304). — Bei Verss. zur synthetischen Darst. aus den Bestandteilen wurden keine ganz konstanten Resultate erhalten; doch war einmal die ganze Masse kristallinisch erstarrt (teils strahlenförmig angeordnete Säulen, teils größere Körner sowie Leisten). Nur wl. in HCl. C. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 130). DAMBRÉE (*Compt. rend.* **45**, (1857) 792; *Ann. Min.* [5] **12**, (1857) 304; **16**, (1859)

439); LECHARTIER (*Compt. rend.* **67**, (1868) 43); STORY-MASKELYNE (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1878) 135); GRUNER (*Compt. rend.* **87**, (1878) 937; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 106).

*J. Calciummagnesiumsilikate mit Fluor.* — Auf S. 260, Abschnitt J, füge hinter der Formel ein: *Silicomagnesiofluorit*.

## Silicium und Beryllium.

*A. Berylliumsilicide.* — Zu S. 260, Ende des vorletzten Absatzes. — Be vereinigt sich mit Si bei hoher Temp. Reduktion von  $\text{Be}_2\text{O}_3$  durch Si im elektrischen Ofen gibt ein krist. Prod., das SiC als Verunreinigung enthält. [Zus. nicht festgestellt.] LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 457). — Be scheint bisher nicht frei von Si erhalten worden zu sein. DITTE (*Leçons sur les métaux, Paris 1891* II, 428).

*B. Berylliumsilikate.* a) *Natürliche.* α)  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ . *Phenakit.* — Zu S. 260, Z. 5 v. u. — Rhomboedrisch. a:c = 1:0.6611,  $\alpha = 108^\circ 1'$ . D. 2.97 bis 3.00. KOKSCHAROFF. Brechungsindices: OFFRET. Bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 247).

β)  $\text{H}_2\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_9$ . *Bertrandit.* — Zu S. 260, Z. 2 u. 1 v. u. — D. 2.593. Härte anscheinend unter 6. E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1880) 96; **6**, (1883) 248). [S. a. DES CLORIZEAUX (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 176).] D. 2.586. Bleibt bei beginnender Rotglut durchsichtig und gibt keine Dämpfe ab; verliert bei Orangerotglut 6% bis 7% an Gewicht und wird mattweiß und undurchsichtig. — Gef. 42.00%  $\text{Be}_2\text{O}_3$ , 49.26  $\text{SiO}_2$ , 6.90  $\text{H}_2\text{O}$ , (1.40  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Summe 99.56 (ber. 42.29, 50.19, 7.52). A. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 252).

Auf S. 261 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

*C<sup>1</sup>. Kaliumberylliumsilikat. Beryllleucit.* — Beim Erwärmen von 4 Mol.  $\text{SiO}_2$ , 1 Mol.  $\text{Be}_2\text{O}_3$  und 1 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$  mit einem Überschuß von normalem Kaliumvanadat auf  $600^\circ$  bis  $800^\circ$  findet sofort Mineralbildung statt, doch ist das erhaltene Prod. nur in seltenen Fällen homogen und ändert sich in dem Maße, wie das auskristallisierende Mineral dem Vanadat Alkali entzieht. Nach Entfernung der amorphen die Kristalle verkittenden M. durch W. und verd. KOH trennt man die Kristalle nach ihrer D. durch fraktioniertes Absetzen aus einer immer mehr mit W. verd. Lsg. von Cadmiumborwolframat. Die Kristalle aller Prodd. haben die Form des Ikositetraeders  $a^2$ . Das Verhältnis von BeO zu  $\text{K}_2\text{O}$  wechselt von 1 oder selbst  $\frac{4}{3}$  bis zu  $\frac{1}{2}$ ; die Verb. enthalten 4.53 bis 4.95  $\text{SiO}_2$  auf  $1\text{K}_2\text{O}$ , sind also Gemische von den Silikaten mit 4 und mit 5  $\text{SiO}_2$ . Reiner Beryllleucit ( $\text{K}_2\text{O}, \text{Be}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2$ ) ist nur schwer darzustellen. Berylliumsilikate sind leicht schmelzbar. [Weitere Angaben im Original.] P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY (*Compt. rend.* **107**, 786; *C.-B.* **1888**, 1569).

*D. Natriumberylliumsilikate.* a) *Natürlich.*  $\text{NaBeHSi}_3\text{O}_8$ . — Zu S. 261, Ende von D, a). — Gef. im *Eudidymit* durch FLINK 12.66%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11.15  $\text{BeO}$ , 72.19  $\text{SiO}_2$ , 3.84  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.84. W. C. BRÜGGER (*Nyt. Mag. for naturvid.* **31**, II, 196; *Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 45).

b) *Künstlich.* — Gleich hier hinter lies auf S. 261. — α) *Verschiedenes.* [Vgl. a. F. ULFFERS (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, (1907) 143).

Auf S. 261 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

β)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Auslaugen der Schmelze [vgl. künstliche Zeolithe (S. 1314 oben)] mit W. Die Verb. ist sehr schwierig auszuwaschen und zu trocknen. Ausbeute 32.9%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO können 8.1% der  $\text{Na}_2\text{O}$  ausgetauscht werden. F. SINGER (*Über künstl. Zeolithe u. ihren konstitut. Zusammenhang mit andern Silikaten, Dissert., Berlin [Techn. Hochschule] 1910*, 34).

γ)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Auslaugen der Schmelze  $6\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{SiO}_2$ . Ausbeute 40%. — Kleine schuppenförmige Kristalle. Austauschfähigkeit 7.3%. SINGER.

	β)	SINGER	γ)	SINGER.
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden.
Na <sub>2</sub> O	13.93	14.09	11.85	11.60
SiO <sub>2</sub>	54.19	54.44	57.61	57.42
H <sub>2</sub> O	16.18	16.30	17.19	17.12

## Silicium und Aluminium.

A. *Aluminium-Silicium*. — Statt dessen lies auf S. 261:

A. *Aluminiumsilicide*. — Zu S. 261, Z. 1 von Abschnitt A. — Al und Si sind fl. in allen Verhältnissen mischbar (thermische Unters. durch Zusammenschmelzen von 98.74%ig. Al und 96.61%ig. Si) und bilden keine Verb. miteinander. Si scheint mit Al bis etwa 2% Al Mischkristalle zu geben, Al mit Si höchstens bis 1/2% Si. Eutektikum 578° und 10% Silicium. FRAENKEL (*Z. anorg. Chem.* **58**, 154; *C.-B.* **1908** II, 143). — Verb. sind durch Zusammenschmelzen von Al und Si nicht zu erhalten. Eine Verb. ist jedenfalls in den Legierungen mit weniger als 5% Si vorhanden und wird vielleicht auf elektrolytischem Wege [aus Si enthaltendem Al; vgl. weiter unten] darzustellen sein. R. FRILLEY (*Rev. Mét.* **8**, (1911) 518).

Zu S. 261, Z. 2 des letzten Absatzes. — Durch Einführung von SiO<sub>2</sub> in einen Al-Ofen nach Héroult sind Legierungen mit mehr als 5% Si nicht zu erhalten. Gibt man mehr SiO<sub>2</sub> zu, so verdickt sich das Bad, steigt die Temp. und werden die Arbeitsbedingungen schlecht. FRILLEY.

Zu S. 261, Z. 3 des letzten Absatzes. — Fügt man bei der Darst. des Si nach Sainte-Claire-Deville (Elektrolyse von geschm. KNaF<sub>2</sub> unter allmählichem Zusatz von SiO<sub>2</sub>) Kryolith zum Bade, so erhält man, aber wohl nur durch rein zufällige Reduktion, eine kleine Menge Aluminiumsilicid. FRILLEY.

Zu S. 262, Z. 8 v. o. — Die Rk. nach MINET ist gleich im Anfange möglich; aber das Verf. ist praktisch auch kurze Zeit nicht durchzuführen, wenn man nicht so viel Fluoride zusetzt, wie sie für die erhaltenen Ausbeuten unzulässig sind. FRILLEY.

Zu S. 262, Ende des ersten Absatzes. — Durch Lösen von CaSi<sub>2</sub> in geschmolzenem Al entsteht unter teilweiser Zers. des CaSi<sub>2</sub> ein Aluminiumsilicid, das mit HCl an der Luft selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff gibt. DONATH u. LISSNER (*Österr. Z. Berg.-Hüttenw.* **57**, 611; *C.-B.* **1909** II, 1707). — Erhitzt man reines Al in Stücken oder in Form entfetteten trockenen Pulvers im Porzellanschiffchen, so greift nach längerer Zeit das Al unter teilweiser Verflüchtigung das Schiffchen an unter B. von kristallinischen Al-Si-Legierungen. In einem Falle wurde ein Silicid Al<sub>2</sub>Si gefunden [nicht analysiert]. Die B. von Silicid findet auch bei Verwendung eines offenen Al-Schiffchens statt, während sie im geschlossenen ausbleibt. E. KOHN-ABREST (*Compt. rend.* **150**, 169; *C.-B.* **1910** I, 996). — Durch Behandlung von Kaolin in einem Lichtbogenofen [Apparatur im Original] fällt ein Gemenge von Al und Si, das ohne weiteres in der Metallurgie des Fe verwendbar ist und bei Erhitzung auf 900° im Strahlungssofen reines Si und geschm. Al mit 5% Si ergibt. E. VIEL (*J. de l'Electrolyse* **15**, (1906) 1; *Rev. él.* **5**, (1906) 187; *Glückauf* **42**, (1906) 1553). Man reduziert im elektrischen Ofen SiO<sub>2</sub> durch Al; ein aluminothermisches Verf. bei dem der Bogen zur Zündung dient. Man kann Sand und Al-Späne benutzen, während nach GOLDSCHMIDT fein gepulverte, völlig trockne und innig gemischte Materialien notwendig sind. Es geht etwas Fe in die Legierung. So werden Legierungen mit 30% bis 96% Si erzeugt. Die mit weniger Si werden durch Zusammenschmelzen der 30%ig. mit Al im Tiegel erhalten. Im Flammenbogen-Ofen ist die Herst. selbst unter geschm. Kryolith sehr schwierig, weil die Rk. fast explosionsartig verläuft. Bei Gehalten über 30% Si wird das Schmelzen im Tiegel (über 900°) schwierig. — Legierungen mit 0 bis 10% Si ähneln dem Al; Farbe etwas grauer, Festigkeit etwas größer, gut zu bearbeiten, gegen chemische Agentien ebenso widerstandsfähig, wenn nur sehr wenig Fe als Verunreinigung vorhanden ist. Mit 10% bis

20% Si krist., glänzend; bis 15% Si in der Wärme schmiedbar, darüber schwierig. Mit 20% bis 38% Si: große kristallinische Flächen, bläuliche etwas matte Farbe, leicht zu pulvern. Über 38% Si erscheinen Kristalle von Si, die bei 40% bis 55% Si als Filz die M. zusammensetzen. Von 55% Si ab sieht die Legierung wie geschm. Si aus. — Einzelne Legierungen [dargestellt solche mit 3, 5, 10, 20, 30, 38, 47.5, 57, 64, 71, 82, 83.7, 84.5, 85.2, 88, 96.5% Si]: Die D. [Zahlen im Original] weicht im Durchschnitt um 0.06 von der nach  $y = \frac{100 \times 2.6 \times 2.4}{x \times 2.6 + (100-x) 2.4}$

ber. ab; die Kurve zeigt keine auf die Existenz einer Verb. deutende Eigentümlichkeit. Dasselbe gilt vom metallographischen Befunde (nach Angriff durch HCl) [Mikrophotographien im Original], der zusammengeballte Kristalle von Si im Al zeigt. Völlig l. in geschm. Alkalihydroxyden und -karbonaten, sowie in konz. h. alkal. Lsgg. HNO<sub>3</sub> greift, selbst in der Wärme, außerordentlich langsam an, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht und langsam, HF und HCl heftig unter Hinterlassung eines Rückstandes [Zus. siehe weiter unten]. Ein Gemenge von HNO<sub>3</sub> und HF löst vollständig mit außerordentlicher Heftigkeit. FRILLEY.

Man wirft auf geschm. Al ein Gemenge von SiO<sub>2</sub> und pulvrigem Al oder C. So sind nicht mehr als 3% Si in die Legierung einzuführen. FRILLEY. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 3 Mol. SiC [vgl. S. 1249] (CaO und MgO als Flußmittel) auf 1700° ist in 10 Minuten keine beginnende Rk. wahrzunehmen. An der mit den oxydierenden Ofengasen in Berührung stehenden Oberfläche bildet sich eine Kruste von Aluminiumsilikat. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 687). — Man behandelt ein Gemenge von Kaolin und Holzkohle im elektrischen Ofen. So entstehen eisenreiche Legierungen [s. ds. Handb., IV, 2], die beim Behandeln mit HCl fast nur graphitisches Si hinterlassen. FRILLEY. [Vgl. a. unter Si, Al und Mg.]

(1) Ein auf elektrolytischem Wege unmittelbar gewonnenes siliciertes Al gibt beim Behandeln mit HCl 1.16% Fe, 4.90 Unl., (2) ein durch Schmelzen von Al mit einer 10% Si enthaltenden Legierung gewonnenes 1.40 Fe, 5.12 Unl. Der unl. Rückstand von (1) enthält 62.80% in HF lösliches, 9.01 in HF Unl., aber in einem Gemenge von HNO<sub>3</sub> und HF lösliches, 25.20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.60 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; der von (2) entsprechend 4.72, 70.00, 23.20, 1.30. FRILLEY.

B. *Aluminiumsilikate*. — Gleich hier hinter ist auf S. 262 einzufügen. — Versuch einer rationellen Terminologie: MOROZEWICZ (*Kosmos* 32, (1907) 496; *Z. Kryst.* 48, (1911) 523; *C.-B.* 1911 I, 344).

I. *Natürliche*. a) Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. a) *Disthen*. — Zu S. 262, Z. 1 von Abschnitt B, I, a, a). — *Cyanit* ist die blaue Varietät.

β) *Sillimanit*. — Zu S. 262, Z. 7 von Abschnitt β). — Gleich hinter VERNADSKY lies (*Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 447; 13, (1890) 256; — Am Ende des Abschnitts: Künstlichen Sillimanit siehe unter II, a).

δ) Al<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>. *Dumortierit*. — Zu S. 262, Z. 4 v. u. — Dunkelblaue kristallinische Körnchen. D. 3.36. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 6). [S. a. unter F. (S. 1302)].

b) *Wasserhaltig*. *Alumokieselsäuren*. H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>. — Zu S. 263, Z. 2 v. o. — Man kann unterscheiden: H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Kaolin), H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Cymolith), H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Pyrophyllit), H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (im Harmotom), H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (im Albit). Man nenne H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Alumokieselsäure u. s. f. MOROZEWICZ.

α) H<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Kaolin*. — Zu S. 263, Z. 4 v. o. — R. N. BRACKETT u. J. F. WILLIAMS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 42, (1891) 21) stellen folgende Reihe der Kaolinitserie auf: 1. Rectorit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aq (monoklin?); 2. Kaolinit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (monoklin oder 0) und Glieder der Kaolinitgruppe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O + aq (0); 3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O; 4. Newtonit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, aq (rhomboedrisch). — Zur Klassifikation der Thone: H. STREMMER (*Chem. Ztg.* 35, 529; *C.-B.* 1911 II, 159).

Zu S. 263, Ende von Abschnitt a). — Eine Varietät aus der Steinkohlenformation wird zuweilen als *Pholerit* bezeichnet. Solcher von Saint-Gilles bei Lüttich enthält 40.27 (40.12)% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45.95 (45.97) SiO<sub>2</sub>, 13.88 (13.91) H<sub>2</sub>O, neben Spuren von CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Alkalien. L. L. DE KONINCK (*Bull. Acad. Belg.* [2] 44, (1877) Nr. 12; *Z. Kryst.* 2, (1878) 661).

Auf S. 263 ist hinter C,  $\gamma^3$ ) einzufügen:

$\gamma^4$ ) *Termierit*.  $\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2, 18\text{H}_2\text{O}$ . — Formel des mit W. gesättigten Stoffes. — Ähneln im Aussehen dem Halloysit. Außerlich amorph; aus doppelbrechenden Zonen zusammengesetzt. Nach einigem Liegen an der Luft hellgrau, undurchsichtig. Muschliger Bruch.  $D^{12}$ . 1.549. Absorbiert viel W. (72% der wasserfreien Substanz), viel weniger Benzol, Ae., Methylenjodid und andere Fl., die durch W. verdrängt werden können. Hält an feuchter Luft etwa 18%  $\text{H}_2\text{O}$  zurück. Heiße HCl greift schwierig an. — Gef. (in der wasserfreien M.) 15.00%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.77 CaO, 0.47 MgO, 4.85  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (wahrscheinlich teilweise als FeO), 78.29  $\text{SiO}_2$ , Summe 100.38. G. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 7).

II. *Künstliche*. a) *Auf trockenem Wege*. — Zu S. 263, Z. 4 von Abschnitt a) (vor  $\alpha$ ). — Zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ist im Kontakt mit der Schmelze nur  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Sillimanit, in den Andalusit und Cyanit bei über 1300° allmählich übergehen) stabil. [Weiteres im Original.] E. S. SHEPHERD u. G. A. RANKIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **28**, 293; *C.-B.* **1909** II, 1790). — Aluminiumsilikat (wie es den Hauptbestandteil des Porzellans ausmacht) leitet bei 300° bis 900° elektrisch nicht. Von 900° ab scheint das Leitvermögen mit der Temp. zuzunehmen. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* **57**, 154; *C.-B.* **1908** I, 1022).

Auf S. 263, Z. 6 von Abschnitt II, a) ist hinter  $\alpha$ ) einzuschalten:  $\alpha^1$ )  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . *Sillimanit*. — Darst. von künstlichem aus Schmelzen siehe bei SHEPHERD u. RANKIN. — Die Brechungsindices von künstlichem Sillimanit sind merklich niedriger als die des Minerals. F. E. WRIGHT bei SHEPHERD u. RANKIN. — Bildet mit  $\text{SiO}_2$  und mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mischkristalle. R. C. WALLACE (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 417).

Auf S. 263, Z. 8 v. u. ist vor  $\epsilon$ ) einzufügen. —  $\delta^1$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  (?). — Man glüht  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (aus dem entsprechenden Natriumzeolith [s. u.] dargestellt) über dem Teclu-Brenner (etwa 1000°) bis zur Gewichtskonstanz. — Es ist zweifelhaft, ob ein chemisches Individuum oder ein Zers.-Prod. vorliegt. F. SINGER (*Dissert.*, 68). —  $\delta^2$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (hypothetische Thonsubstanz). — Vielleicht aus  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  durch abwechselndes Erwärmen in W. und nachheriges Trocknen mit anhaftendem W. bei 100° zu erhalten. F. SINGER (*Dissert.*, 70).

Zu S. 263, Z. 5 v. u. — Fl. Kohlenstoffeisen reduziert Si aus allen Verbb. oder Gemischen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . H. HANEMANN (*Üb. die Reduktion von Si aus Tiegelmater. durch geschm. kohlehalt. Eisen, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**, 21).

b) *Auf nassem Wege*. — Zu S. 264, Z. 15 v. o. — Fällungen der gemengten Gels von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit: STREMMER (*C.-B. Miner.* **1908** II, 622; *C.-B.* **1908** II, 2032).

Auf S. 264 ist hinter E. einzufügen:

F. *Aluminiumborsilikat*.  $8\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $\text{Al}(\text{AlO})_7(\text{BO})\text{H}(\text{SiO}_4)_3$ . — Natürlich als *Dumortierit*. — Rhombisch; a : c = 0.8897 : 0.6871. Beobachtete Formen b{010}, a{100}, l{120}, m{110}, g{320}, n{210}, d{102}, v{203}. Gewöhnlich nadlige Prismen. Die Kristallflächen nicht hervortreten lassen. Nach dem Makropinakoid gut, nach dem Prisma {210} unvollkommen spaltbar. Härte = 7. D. (im Mittel) 3.30. Glasglanz. Gewöhnlich blau; seltener lavendelblau und grünblau bis schwarz. In größeren Stücken gewöhnlich undurchsichtig; in feinen Prismen durchscheinend bis durchsichtig. Ebene der optischen Achsen parallel dem Brachypinakoid; erste Mittellinie senkrecht zur Basis; negativ. Schön pleochroitisch von farblos zu kobaltblau, pistaziengrün, sahnrot, tiefkarminrot und purpurrot (infolge von etwa  $1\frac{1}{2}$   $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  teilweise ersetzt). Doppelbrechung stärker als die des Quarzes. — Schm. nicht vor dem Lötrohr, wird aber weiß. Gibt im Gemenge mit  $\text{KHSO}_4$  und  $\text{CaFl}_2$  in der Flamme für einen Augenblick (schwierig) Grünfärbung. — In den älteren Analysen wurde  $\text{B}_2\text{O}_3$  übersehen [vgl. a. S. 262 unten]. Die von FORD stimmen teilweise gut auf obige Formel. Gef. (Mittel aus 2 Analysen) 63.31%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (1.45  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 0.23  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 5.37  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 28.68  $\text{SiO}_2$ , 1.52  $\text{H}_2\text{O}$ . W. T. SCHALLER (*Z. Kryst.* **41**, (1906) 19). — Vgl. a. E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1880) 171; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 294); F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 2, 6); R. B. RIGGS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **34**, (1887) 406); B. B. CHAMBERLAIN (*Trans. N. Y. Acad.* **7**, (1888) Nr. 7; *Z. Kryst.* **17**, (1890) 446); A. MICHEL-LÉVY u. A. LACROIX (*Compt. rend.* **106**, (1888) 777, 1546); F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 64; **15**, (1892) 230); J. S. DILLER u. J. E. WHITFIELD

(*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **37**, (1889) 216); J. ROMBERG (*N. Jahrb. Miner. Beilage* **8**, (1893) 340); E. O. HOVEY (*Bull. Am. Mus. Nat. Hist.* **7**, (1895) 342; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 334); G. LINCK (*Z. Naturw.* **33**, (1889) 345); H. RÖSLER (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 262); W. E. FORD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **14**, (1902) 426). [S. a. unter B. I. 5.]

### Silicium, Aluminium und Kalium.

A. *Kaliumaluminiumsilikate*. I. *Natürliche*. c)  $K_2Al_2Si_6O_{16}$ . *Orthoklas*. — Zu S. 265, Z. 2 von Abschnitt c). — Ungewöhnlicher Habitus von Orthoklaszwillingen: FORD u. TILLOTSON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 146; *C.-B.* **1908** II, 2033). Existenz eines monoklinen, mit dem Orthoklas isomorphen Kalifeldspats. BARBIER u. PROST (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 894; *C.-B.* **1908** II, 1202). Orthoklas und die basischen Endglieder der Plagioklasreihe. DITTLER (*C.-B. Miner.* **1909**, 663; *C.-B.* **1910** I, 53).

Zu S. 265, Z. 19 v. u. — D. von Orthoklas ungeschm. 2.56, drei- bis viermal umgeschmolzen 2.332. A. FLEISCHER (*Z. d. Geol. Ges.* **62**, 417; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 385; *C.-B.* **1911** II, 1373). — Schmp. zwischen 1180° und 1200°. E. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 289).

Zu S. 266. Schluß des zweiten Absatzes. — Zers. der Feldspäte: CUSHMAN u. HUBBARD (*Office Public Roads, U. St. Dep. of Agric., Bull.* **28**, 23; *N. Jahrb. Miner.* **1908** II, 19; *C.-B.* **1908** II, 1204). FUNK (*Sprechsaal* **42**, 13; *C.-B.* **1909** I, 878; *Z. angew. Chem.* **22**, 145; *C.-B.* **1909** I, 694). — Feldspat des als Ophit bekannten Gesteins von San-Bartholomeu bei Alcobaca. V. SOUZA-BRANDÃO (*Comunicacões do Serviço Geologico de Portugal* **7**, 85; **8**, 12; *Z. Kryst.* **49**, 295, 296; *C.-B.* **1911** II, 301).

II. *Künstliche*. a) *Durch Schmelzen*. — Auf S. 269 ist vor b) [Verb.  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $2SiO_2$  wird a)] einzufügen:

β)  $K_2Al_2SiO_6$ . ( $K_2(AlO)_2SiO_4$ ). — Aus Schmelzen von hydratisiertem Kaolin in innigem Gemenge mit 10 T. reinem  $K_2CO_3$  an feuchter Luft bei lebhafter Rotglut. — Gef. (nach dem Trocknen in der Leere und nach Abzug von 3%  $H_2O$ ):

		$K_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	Sauerstoff-Verhältnis
Gef.	Weniger erhitzt	34.7	39.2	26.07	0.40 : 1.3 : 1
	stärker erhitzt	35.5	38.8	25.40	0.45 : 1.3 : 1
Berechnet		34.1	41.3	24.60	0.45 : 1.3 : 1
		36.65	40.05	23.3	0.5 : 1.5 : 1

[Weitere Angaben im Original.] A. GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 156).

### Silicium, Aluminium und Lithium.

A. *Lithiumaluminiumsilikate*. a) *Natürliche*. γ) *Spodumen*. — Auf S. 272 ist hiervoor einzufügen. —  $Li_2Al_2(SiO_3)_4$ .

Zu S. 272, Z. 6 von Abschnitt a, β). — Kunzit wird durch X-Strahlen nicht verfärbt. C. DOELTER (*Monatsh.* **32**, 299; *C.-B.* **1911** II, 339).

### Silicium, Aluminium und Natrium.

A. *Natriumaluminiumsilikate*. I. *Natürlich*. — Gleich hier hinter füge auf S. 273 ein. — und *synthetisch*.

γ)  $Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$ . *Analcim*. — Zu S. 274, Darst. (2) von γ). — Läßt man das Kalkwasser fort, so erhält man selten einzelne Kristalle, am häufigsten kuglige Anhäufungen mit rauher Oberfläche. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 8).

Zu S. 274, Z. 28 v. u. — 3. Durch die Rk. von  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $Na_2O$  in den Mengenverhältnissen, wie sie den Albit bilden, bei etwa 400° hübsche Ikositetraeder, die auf das polarisierte Licht nicht einwirken. [Weitere Angaben im Original.] C. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Compt. rend.* **97**, (1883) 291). — 4. Bei 100° bis 200° in verschlossenen Röhren aus Lsgg. von  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $Na_2O$  oder  $SiO_2$ ,  $AlCl_3$  und  $Na_2CO_3$ . — Das vorhandene W. (2 Mol.) ist sicher kein Kristallwasser. C. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 133).

ε)  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ . *Albit*. — Auf S. 277, Z. 4 von Abschnitt ε) ist vor *Ann. se. Ec. norm.* 9, (1889) 378 einzufügen. — *Compt. rend.* 84, (1877) 1301. [Vgl. a. II. a, ζ (S. 1305).]  
Zu S. 278, Z. 2 v. o. — Über Schmelz- und Erstarrungstemp. und Erscheinungen dabei vgl. E. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* 69, (1911) 289).

II. *Künstlich.* a) *Durch Zusammenschmelzen.* — Gleich hier hinter ist im zweiten Absatz v. u. auf S. 278 einzufügen. —  $\alpha^0$ ) *Allgemeines.* — Die Unters. des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  gibt bei den Konz., die den binären Systemen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und den Schnitten  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2$ , Nephelin- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Sillimanit-Nephelin,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nephelin angehören, an Kristallarten: Korund, Sillimanit, Nephelin,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , nicht Tridymit. Ein großer Teil der Mischungen (an  $\text{SiO}_2$  reichere Schmelzen) gibt Gläser oder (an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reichere Mischungen und ein Teil der  $\text{NaAlO}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gemenge) kann bis  $1950^\circ$  nicht zum Schmelzen gebracht werden.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  gibt mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wahrscheinlich Mischkristalle in beschränktem Gebiete. R. C. WALLACE (*Z. anorg. Chem.* 63, 1; *C. B.* 1909 II, 415).

β)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ . — Gleich hier hinter ist im letzten Absatz auf S. 278 einzufügen. —  $\beta^1$ ) *Wasserfrei.*

*Auf S. 279 ist vor b) einzufügen:*

$\beta^2$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Durch Auslaugen der Schmelze  $6\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  mit W. [vgl. die künstlichen Zeolithe (S. 1314)]. Das Laugen erfolgt verhältnismäßig leicht und schnell. Ausbeute 78,6%. — Körnig kristallinisch. Vom  $\text{Na}_2\text{O}$  lassen sich 34% gegen CaO austauschen. — Natriumzeolith von der Firma I. D. RIEDEL besitzt dasselbe Aussehen und die gleichen Eigenschaften. F. SINGER (*Über künstl. Zeolithe u. ihr. konstitut. Zusammenhang mit and. Silikaten, Dissert., Berlin [Techn. Hochschule] 1910, 46*).

	SINGER		
$\text{Na}_2\text{O}$	19.34	19.47	19.33
$\text{Al}_2\text{O}_3$	31.83	31.42	31.36
$\text{SiO}_2$	37.62	37.50	37.22
$\text{H}_2\text{O}$	11.21	11.63	12.15
$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.02	100.06

Über ein Prod.  $\text{Na}_2\text{O}, 1.3\text{Al}_2\text{O}_3, 2.7\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$  s. SINGER (a. a. O., 47).

γ)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Auslaugen der Schmelzen 1)  $10\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 10\text{SiO}_2$ ; 2)  $15\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 15\text{SiO}_2$ ; 3)  $6\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 8\text{SiO}_2$ . Durchschnittliche Ausbeute nach 1) 45.45%, 2) 54.4%, 3) 98%. — Nach 1) feinkörnig, 2) nicht kristallinisch, schwer filtrier- und auswaschbar, 3) kleine schuppenartige perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO lassen sich im Mittel austauschen nach 1) 22.8, 2) 29.2, 3) 16%  $\text{Na}_2\text{O}$ . F. SINGER (a. a. O., 22).

	SINGER						
	1)	2)	3)	1)	2)	3)	
$\text{Na}_2\text{O}$	14.88	15.80	15.40	15.04	15.24	14.80	14.99
$\text{Al}_2\text{O}_3$	24.48	24.00	23.94	24.21	24.01	24.33	24.40
$\text{SiO}_2$	43.40	43.02	43.26	43.02	42.84	44.00	44.02
$\text{H}_2\text{O}$	17.24	17.00	16.74	17.30	17.81	16.90	17.01
$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.82	99.34	99.57	99.90	100.03	100.42

[Über Prodd.  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2.9\text{SiO}_2, 6.3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3.4\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$  siehe SINGER (a. a. O., 48).]

δ)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Auslaugen der Schmelzen 1)  $5\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 7\text{SiO}_2$ ; 2)  $7\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 10\text{SiO}_2$ . Ausbeute nach 1) 97%, 2) 87.3%. — Kleine schuppenförmige perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO lassen sich von  $\text{Na}_2\text{O}$  austauschen nach 1) 7, 2) 25.5%. SINGER (a. a. O., 23, 24).

SINGER

	1)		2)	
Na <sub>2</sub> O	13.00	13.37	13.37	13.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.38	21.04	20.84	21.14
SiO <sub>2</sub>	50.55	50.20	50.19	50.10
H <sub>2</sub> O	15.07	15.40	15.10	15.31
Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4SiO <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	100.00	100.01	99.59	99.61

(Über ein Prod. Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.1SiO<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O siehe SINGER (a. a. O., 48).)

ε) Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5SiO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — Durch Auslaugen der Schmelzen 1) 6Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9SiO<sub>2</sub>; 2) 7Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11SiO<sub>2</sub>; 3) 6Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10SiO<sub>2</sub>; 4) 7Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12SiO<sub>2</sub>. Ausbeute nach 1) 96.53, 2) 86.3, 3) 98, 4) 90%. Die Schmelze 4) ist im Vergleich zu den andern sehr leicht durch W. aufschließbar. — Kleine blätterartige Kristalle, nach 3) auch große, schön glänzende, außerordentlich dünne Kristalle, nach 4) perlmutterglänzend. Austauschfähigkeit nach 1) 23, 2) 38.7, 3) 32.5, 4) 28.4%. SINGER (a. a. O., 24, 25, 27).

SINGER

	1)		2)		3)		4)	
Na <sub>2</sub> O	11.16	11.46	11.38	11.30	11.44	11.25	11.33	11.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.37	18.29	18.11	18.20	18.12	18.40	18.46	18.36
SiO <sub>2</sub>	54.29	53.99	53.98	54.10	53.78	54.36	53.99	54.59
H <sub>2</sub> O	16.18	16.41	16.57	16.22	16.42	16.23	16.41	16.02
Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5SiO <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O	100.00	100.15	100.04	99.82	99.76	100.24	100.19	100.07

ζ) Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6SiO<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Durch Auslaugen der Schmelzen 1) 6Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11SiO<sub>2</sub>; 2) 5Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10SiO<sub>2</sub>. Ausbeute nach 1) 74.5, 2) 99.2%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO lassen sich von Na<sub>2</sub>O austauschen nach 1) 29.4, 2) 21%. SINGER (a. a. O., 28). Gibt beim Glühen über dem Teclubrenner mit Albit (Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6SiO<sub>2</sub>) isomere Prodd., die einen niedrigeren F. haben (nach 1) noch niedriger als nach 2). SINGER (a. a. O., 66).

SINGER

	1)		2)	
Na <sub>2</sub> O	10.37	10.01	10.05	10.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.08	17.06	17.05	17.22
SiO <sub>2</sub>	60.53	60.52	60.55	60.55
H <sub>2</sub> O	12.02	12.23	12.24	12.21
Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6SiO <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	100.00	99.82	99.89	100.15

η) Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7SiO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — Durch Auslaugen der Schmelze 5Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9SiO<sub>2</sub>. Schwierig zu waschen. Ausbeute 95.4%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Austauschfähigkeit 22.1%. — SINGER (a. a. O., 26).

SINGER

	1)		2)	
Na <sub>2</sub> O	9.17	9.15	9.18	9.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.09	15.09	15.08	15.08
SiO <sub>2</sub>	62.43	62.50	62.38	62.38
H <sub>2</sub> O	13.31	13.20	13.38	13.38
Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 7SiO <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O	100.00	99.94	100.02	100.02

θ) Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10SiO<sub>2</sub>, 7H<sub>2</sub>O. — Durch Auslaugen der Schmelze 5Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8SiO<sub>2</sub>. Ausbeute 65.45%. — Sehr kleine blätterartige perlmutterglänzende Kristalle. Na<sub>2</sub>O läßt sich gegen CaO nicht austauschen. SINGER (a. a. O., 25).

SINGER

	1)		2)	
Na <sub>2</sub> O	6.95	7.08	7.10	7.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.42	11.80	11.75	11.75
SiO <sub>2</sub>	67.54	67.02	67.03	67.03
H <sub>2</sub> O	14.09	13.98	13.79	13.79
Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10SiO <sub>2</sub> , 7H <sub>2</sub> O	100.00	99.88	99.67	99.67

γ)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{SiO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Auslaugen der Schmelze  $4\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 8\text{SiO}_2$ . Zers. durch W. sehr langsam. Ausbeute 67.1%. — Blätterartige perlmutterglänzende Kristalle. Ohne Austauschfähigkeit. SINGER (a. a. O., 26).

	SINGER		
$\text{Na}_2\text{O}$	6.23	6.51	6.89
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.34	10.00	10.03
$\text{SiO}_2$	72.70	72.59	72.33
$\text{H}_2\text{O}$	10.83	10.62	10.46
$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{SiO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.72	99.71

ζ)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 15\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Auslaugen der Schmelze  $3\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 7\text{SiO}_2$ . Zers. durch W. sehr langsam. Ausbeute 53.6%. — Sehr kleine schuppenförmige Kristalle. Ohne Austauschfähigkeit. SINGER (a. a. O., 27).

	SINGER		
$\text{Na}_2\text{O}$	5.35	5.48	5.57
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.80	8.60	8.58
$\text{SiO}_2$	78.10	78.08	77.85
$\text{H}_2\text{O}$	7.75	7.71	7.60
$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 15\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$	100.00	98.87	99.60

λ)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 20\text{SiO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Auslaugen der Schmelze  $4\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{SiO}_2$ . Zers. durch W. schwer. Ausbeute 46.8%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Ohne Austauschfähigkeit. SINGER (a. a. O., 29).

	SINGER		
$\text{Na}_2\text{O}$	4.10	4.19	4.16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6.74	6.59	6.60
$\text{SiO}_2$	79.56	79.80	79.97
$\text{H}_2\text{O}$	9.50	9.43	9.42
$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 20\text{SiO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.01	100.15

b) *Auf nassem Wege.* α)  $6\text{Na}_2\text{O}, 3\text{Al}_2\text{O}_3, 8\text{SiO}_2$ . — Zu Abschnitt b, α) auf S. 279. — 5 g Muskovit, 40 ccm 9%ig. NaOH. 36 Stdn. bei 508° bis 510°. — Farblose klare monokline (pseudokubische) Kristalle.  $D^{12.5} 2.660$ . HCl greift selbst in der Kälte, leicht an. — Gef. 31.25%  $\text{Na}_2\text{O}$ , (0.25 CaO), 26.43  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41.92  $\text{SiO}_2$ . Summe 99.85 (ber. 32.12, 26.42, 41.45). G. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **22**, (1899) 20).

β)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 279, 1. Zeile des letzten Absatzes und füge dann an:

β<sup>1</sup>) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Entsteht durch Einw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. auf Glimmer bei hoher Temp. statt der von G. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 5) angegebenen komplizierter zusammengesetzten Verb. — Die Zus. nähert sich der des Thomsonits, zeigt aber geringeren Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  und Na statt Ca. — Gef. 19.09%  $\text{Na}_2\text{O}$ , (3.19  $\text{K}_2\text{O}$ ), 32.95 bzw. 34.06  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 38.98 bzw. 39.41  $\text{SiO}_2$ , 5.80  $\text{H}_2\text{O}$ . Summe 100.1 (ber. 20.53, 33.77, 39.73, 5.96, Summe 99.99). C. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **22**, (1899) 17).

β<sup>2</sup>) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Hierher der letzte Absatz von S. 279 und der erste von S. 280.

### B. Natriumaluminiumsilikate mit Natriumsalzen.

*Gruppe der Ultramarine.* — Zu S. 282, Z. 3 v. o. — *Künstliches Ultramarin* wird durch starkes Erhitzen von eisenfreiem Thon mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und S (Soda-Verf.) oder mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und C (Sulfat-Verf.) oder nach einem kombinierten Verf. dargestellt. [Die folgende kurze Übersicht, bis auf die neueren Angaben, nach R. HOFFMANN (*Ultramarin, Braunschweig 1902*), auch in MESPRAIT-BUNTE (*Encyklop. Handb. der Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1905, VIII, 1495), mit Literaturverzeichnis bis 1899]. Man unterscheidet kieselsäurearme und kieselsäurereiche Ultramarine. Grundlage für die ersteren ist  $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{21}$ , für die letzteren  $\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{13}$ . In beiden Verbb. werden durch Einw. von alkal. Verbb. beim Glühen Ver-

wandschaftseinheiten frei, wodurch die Aufnahme weiterer At.-Gruppen ermöglicht wird. Aufnahme von  $\text{Na}_2\text{O}$  führt erst nach weiteren Veränderungen zu den Ultramarin-Verb. im engeren Sinne, Aufnahme von  $\text{Na}_2\text{S}$  kann sie unmittelbar ergeben. Auf erstere Weise entsteht  $\text{Na}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{20}$  und daraus die erste Ultramarin-Verb. der  $\text{SiO}_2$ -armen Reihe in der niederen Schweflungsstufe (aus dem reinen Sulfat-Verf.), das *weiße Ultramarin*  $\text{Na}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$ , das schon C. G. Gmelin (*Naturw. Abh. einer Ges. in Württemberg* 2, (1825) 191; *Pogg.* 14, (1828) 363) beobachtete. In reinem Zustande ist es jedenfalls frei von Polysulfiden, während in den dargestellten Prodd. stets sich ein Überschuß von S findet. Vgl. die Analysen von H. Ritter (*Über Ultramarin, Dissert., Göttingen 1860; C.-B. 1860, 705, 727*); R. Hoffmann; Knapp u. Ebell (*Dingl.* 229, (1878) 69, 173); R. Rickmann (*Dingl.* 232, (1879) 154). Es besteht u. Mk. aus Kristallkörnern, die wahrscheinlich regulär sind. C. Grünzweig bei R. Hoffmann (*Über die Entw. der Ultrarminfabr. von 1862 bis 1873; Über Ultramarin, Frankfurt a. M. 1873*), auch bei A. W. Hofmann (*Amtl. Ber. Wien. Weltausst. III, 1, 678*); C. Grünzweig u. R. Hoffmann (*Ber.* 9, (1876) 864). Wird dem Mol. des weißen Ultramarins durch Reagentien, die leicht einfache Na-Salze bilden können, so viel Na entzogen, daß  $\text{Na}_2\text{S}$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2$  übergeht, so entsteht das *grüne Ultramarin*  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$  [vgl. die Analysen von G. Guckelberger (*Ann.* 213, (1882) 182); E. Dolfus u. F. Goppelsroeder (*Etude prat. et théor. sur les Outremers verts, bleus et violets, Mulhouse 1875*); E. Brenlin (*Ann.* 97, (1856) 295)], und, wenn durch Fortschreiten der Rk.  $\text{Na}_2\text{S}_2$  sich bildet, *Ultramarinblau*  $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$ . Ritter betrachtet neben Natriumpolysulfid noch -Oxysulfid als wesentlichen Bestandteil. Im Fabrikbetriebe wird das Blau stets durch oxydierendes Rösten mit S hervorgerufen. Dieselbe Wrkg. üben Cl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und andere Reagentien, J. G. Gentele (*Dingl.* 140, (1856) 223; 141, (1856) 116; 142, (1856) 351; 160, (1861) 453), ferner HCl, Knapp u. Ebell, Rickmann, K. Heumann (*Ann.* 203, (1851) 174), auch  $\text{SO}_2$  bei Abwesenheit von O, Ritter, aus. [Analysen in der genannten Literatur]. Weniger erforscht sind die Verhältnisse in der mittleren Schweflungsstufe (aus dem Sulfat-Soda-Verf.). Das weiße Ultramarin dieser Reihe  $\text{Na}_{12}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$  ist noch nicht dargestellt; grünes  $\text{Na}_9\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$  und blaues  $\text{Na}_{7,5}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$  werden im Fabrikbetriebe erhalten und wurden mehrfach untersucht. In der hohen Schweflungsstufe (aus dem reinen Soda-Verf.) wurde weißes Ultramarin  $\text{Na}_{14}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$  noch nicht erhalten, grünes  $\text{Na}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$  vielleicht. Blaues  $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$  wurde früher fabrikmäßig dargestellt [vgl. die Analysen von A. Böckmann (*Ann.* 118, (1861) 212)]; es ist analog zusammengesetzt wie das natürliche Ultramarin des Lasursteins [vgl. S. 281; C. Brögger u. H. Bäckström (*Z. Kryst.* 18, (1890) 209)]. Zur Darst. der  $\text{SiO}_2$ -reichen Reihe gibt man zum Thon noch  $\text{SiO}_2$  (1 Mol.  $\text{SiO}_2$  auf 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Erhitzt man mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vorsichtig auf mäßige Rotglut, so entsteht das Grundsilikat dieser Reihe  $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ . P. G. Silber (*Ber.* 14, (1881) 941), und aus diesem bei der Rohmischung des Fabrikbetriebes sofort *Ultramarinblau*  $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{S}_2 = \text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{Na}_2\text{S}_2$ , vorübergehend vielleicht [vgl. R. Hoffmann (a. a. O.; *Ann.* 194, (1878) 1)] grünes Ultramarin. [Über ein wahrscheinlich niedriger geschwefeltes Ultramarinblau vgl. Guckelberger]. Aus diesem Ultramarinblau bilden sich durch Einw. von HCl und O, vielleicht durch Übergang von  $\text{Na}_2\text{S}_4$  in Oxysulfide, das auch fabrikmäßig dargestellte *rote und gelbe Ultramarin*,  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{S}_2 = \text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{NaO}_2\text{S}_2$  und  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{S}_{2,5} = \text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{NaO}_{2,5}\text{S}_{2,5}$  (?). Leitet man H oder Leuchtgas über schwach glühendes Ultramingelb, so geht es unter B. von  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schnell in ein intensives Blau über. C. Grünzweig bei P. G. Silber (*Ber.* 13, (1880) 1854). — Wird S durch aeq. Mengen Se und Te ersetzt, so erhält man purpurrotes *Selenultramarin* und grünes *Tellurultramarin*. Sie werden, wie das Schwefelultramarin, durch fortgesetztes Erhitzen an der Luft weiß, durch Erhitzen mit C wieder gefärbt. Verd. Säuren zers. unter Abscheidung von Se bzw. Te und Entw. von  $\text{H}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{H}_2\text{Te}$ . Th. Morel (*Bull. soc. chim.* [2] 28, (1877) 522). Vgl. a. E. Guimet (*Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 480; *Ann. Chim. Phys.* [5] 13, (1878) 102). Auch schon von Leykatz dargestellt. R. Wagner (*Ber. über die Chem. auf der Weltausst. in Philadelphia im 1876*). Natriumaluminiumsilikat geht durch Glühen in  $\text{H}_2\text{Se}$  und dann in  $\text{SeO}_2$  in rotes Selenultramarin über; analog erhält man ein gelbes Tellurultramarin. J. F. Flouze (*Compt. rend.* 85, (1877) 570). — Bei Ersatz des Na im gewöhnlichen Ultramarin durch K, Li, Ba, Ca, Mg erhält man auch gefärbte Prodd. Morel. Direkt kann Lithiumultramarin nicht dargestellt werden. R. Hoffmann bei Muspratt-Bunte (a. a. O., 1613). Werden 0.8 g bei  $190^\circ$  getrocknetes Silberultramarin [s. ds. Handb. V, 2, 185] mit 4.4 g KJ (weniger schön mit KBe und KCl) bis eben zum Schmelzen erhitzt, so bleibt nach dem Ausziehen mit KCN blaues *Kaliumultramarin* zurück; wird das Silberultramarin vorher an der Luft geröstet, so entsteht ein grasgrünes Prod. Ebenso gefärbtes *Natriumultramarin* wird analog erhalten. Die Alkaliultramarine gehen beim Erhitzen mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in Silberultramarin über. Blaues *Lithiumultramarin* wird wie das Kaliumultramarin erhalten und zeigt ein ähnliches Verhalten. Beim Erhitzen in  $\text{SO}_2$  und Luft oder in HCl-Gas und Luft geht es sehr leicht und schnell in ein grünes, dann in ein gelbes Prod. über, das beim Erkalten pürsichelfärbt wird.

K. HEUMANN (*Ber.* **12**, (1879) 784; *Ann.* **201**, (1880) 262). Durch Kochen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$  oder K-Salz-Lsg. kann das Na teilweise durch  $\text{NH}_4$  oder K ersetzt werden. J. WUNDER (*Chem. Ztg.* **30**, 61, 78; *C.-B.* **1906 I**, 976). — Erhitzt man Silberultramarin mit überschüssigem Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf  $180^\circ$  50 bis 60 Stunden, wobei nach 10 oder 50 Stunden der Inhalt des Rohrs mit A. gewaschen und von neuem Äthyljodid zugesetzt wird, wenn nötig unter Wiederholung, bis kein AgJ mehr abgeschieden wird, so erhält man nach dem Waschen hellgraues, fahles *Äthylultramarin*, das sich beim Erhitzen unter B. von Äthylsulfid zers. und beim Erhitzen mit NaCl gewöhnliches Ultramarin liefert. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **88**, 30; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, 559; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, 161; *J. B.* **1879**, 1158). Ein ähnliches Verhalten zeigen die Jodide anderer Alkoholradikale und eine Anzahl quaternärer Ammoniumjodide, FORCRAND bei HOFFMANN. Ultramarine mit Äthyl-, Naphtalin- und Triphenylmethan-Radikalen konnten nicht rein und einheitlich erhalten werden. Sie enthalten eine S-Gruppe, die sie beim Erhitzen an der Luft verlieren. Beständig gegen HCl in der Kälte. C. CHABRIÉ u. F. LEVALLOIS (*Compt. rend.* **143**, 222; *C.-B.* **1906 II**, 919).

Neuere Einzelheiten: Bei der Darst. werden die jetzigen zwei Phasen durch drei ersetzt. Man erhitzt zunächst 3 Stunden unter Ausschluß der Luft auf  $650^\circ$  bis  $700^\circ$ , voroxydiert dann bei  $850^\circ$  bis  $700^\circ$  durch Lüftung, vorsichtiges und darauf energisches Rühren eine Stunde lang, und rührt schließlich bei derselben Temp. Oxydationsmittel ( $\text{NaNO}_3$ , sauerstoffreiche Mn-Verbb. oder besonders  $\text{NaClO}_3$ ) in die M. ein. L. E. NOTTELE u. M. J. CORBLET (*D. R.-P.* 206466 (1907); *C.-B.* **1909 I**, 1061). Zeolithe oder zeolithartige Körper ( $\alpha$ -Zeolithe, d. h. Aluminatsilikate, die Na direkt an den Kern:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebunden haben, F. SINGER (*Sprechsaal* **44**, 52, 69; *C.-B.* **1911 I**, 967)) sind durch verschiedene S-Verbb. leicht in Ultramarin oder ultramarinartige Prodd. überzuführen. Man behandelt sie mit den Sulfiden, Polysulfiden, Oxydsulfiden oder Sulfhydraten der Alkalien, alkal. Erden, anorganischen oder organischen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumbasen oder organischer Radikale durch Kochen in wss. Lsg. oder Suspension, Kochen unter Druck, Schmelzen oder Glühen. So entsteht aus  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  ein Ultramarin  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2), \text{Na}_2\text{S}$ , durch Kochen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  blaugrün, durch Schmelzen damit mehr grün. Behandeln mit Natriumpolysulfid gibt ein leuchtend hellgrünblaues Prod.  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  liefert fast dieselben Färbungen.  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_5$  hellgrauviolett. SCHLES. LABOR. FÜR THONIND. FELIX SINGER (*D. R.-P.* 221344 (1909); *C.-B.* **1910 I**, 1857). Nosean ( $\text{Na}_2\text{SO}_4, 2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) wird ultramarinfarben beim Erhitzen in einer S-Atmosphäre. P. ROHLAND (*Chem. Ztg.* **30**, 375; *C.-B.* **1906 II**, 6). — Ultramarin grün läßt sich als einheitliche chemische Verb. aus S-reicher Mischung durch Brennen im luftdichten Tiegel darstellen; es ist quantitativ in die Verb. Ultramarin blau, -violett und -rot überzuführen. Aus fertigem Violett wird durch HCl kein  $\text{H}_2\text{S}$  mehr entwickelt. Im Violett ist  $\frac{1}{6}$  des Na vom Blau durch H ersetzt, sodaß vielleicht das an S direkt gebundene Na bei seiner Darst. frei wird; das noch gebundene SH hat sich oxydiert unter B. einer Thiosulfat-Verb. Bei der B. von Rot treten von den noch übrigen 5 At. Na zwei weitere aus. WUNDER. In den Ultramarinen liegen wohl keine einheitlichen chemischen Individuen vor, sondern vielleicht verd. feste Lsgg., in denen Dissoziations-Prod. von Thiosulfat, vielleicht S, in feinsten Form bei mol. Durchdringung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder Oxyden des S vorhanden sind. Die Synthese, die Rkk. und das Verhalten in H führen zu der Annahme, daß  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Ionen zugegen sind. Zur B. der Thiosulfate dürften Sulfite nötig sein, die durch den Luft-O gebildet werden oder dem O der Beschickung entstammen. J. HOFFMANN (*Chem. Ztg.* **34**, 821; *C.-B.* **1910 II**, 1509).  $\text{Na}_2\text{S}$  und elementarer S können nicht als wesentliches Prinzip angesehen werden; Sulfat und Thiosulfat sind als Verunreinigung zu betrachten. J. HOFFMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, 1089; *C.-B.* **1906 II**, 721). Die Beständigkeit gegen hoch konz. Säuren [vgl. weiter unten] spricht dafür, daß die gegen diese weniger widerstandsfähigen Polysulfide und Thiosulfate nicht vorhanden sind. Am nächsten liegt die Annahme von Verb. des S mit Anhydriden (von denen bisher allerdings nur das blaue  $\text{S}_2\text{O}_3$  bekannt ist). K. A. HOFMANN u. W. METZNER (*Ber.* **38**, 2482; *C.-B.* **1905 II**, 859). Der farbtragende Stoff, auch  $\text{Na}_2\text{O}$ , ist vielleicht in verd. fester Lsg. mit den Si enthaltenden Bestandteilen der Grundmasse. P. ROHLAND (*Z. angew. Chem.* **17**, 609; *Chem. Ztg.* **28**, 569;

S : S : S

*C.-B.* **1904 II**, 163, 571). Die Farbstoffe der Ultramarin-Gruppe sind Thiozonate  $\begin{matrix} \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \end{matrix}$ .

H. ERDMANN (*Ann.* **362**, 133; *C.-B.* **1908 II**, 1089). — Wird in Suspensionen wohl durch eine kolloide Hülle schwebend erhalten; Zusatz von NaOH,  $\text{NH}_3$ , NaCl,  $\text{CaCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaNO}_3$  sedimentiert. P. ROHLAND (*Physik.-chem. C.-B.* **6**, (1908); *C.-B.* **1909 I**, 1302). Aus Suspensionen setzt sich Ultramarin in einem Tage in ziemlicher Menge, in drei Tagen vollständig ab. F. SCHUBERT u. L. RADLBERGER (*Österr.-ung. Z. Zucker-Ind.* **38**, 173; *C.-B.* **1909 II**, 1086). Besitzt hydraulische Eigenschaften, die durch verd. Säuren nicht ver-

schwinden; ein geringer Zusatz zu Portlandzement erhöht dessen Festigkeit. P. ROHLAND (*Z. angew. Chem.* **17**, 609; *C.-B.* 1904 II, 163). — Ultramarinblau wird durch Erhitzen mit HgO völlig entschwefelt. Läßt sich durch langes Erhitzen (100 Stdn.) mit W. auf 200° bis 300° stark entfärben; in Lsg. geht Natriumsulfid; die völlig entfärbten Teile entwickeln mit Mineralsäure keinen H<sub>2</sub>S mehr. CHABRIÉ u. LEVALLOIS. Rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verändert bei Zimmertemp. nicht, schützt sogar gegen rauchende HNO<sub>3</sub> und HNO<sub>2</sub>, die sonst die S-Gruppe schnell oxydieren; mit zunehmendem Gehalt an W. tritt immer schnellere Entfärbung ein. Ähnlich indifferent verhält sich Eisessig, eventuell mit Gehalt an Essigsäureanhydrid; Verd. mit W. greift stärker an als im Falle der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Auch HCl-Eisessig in Ggw. von 20%<sub>10</sub> Essigsäureanhydrid verändert nicht, sondern löst nur Verunreinigungen. Tritt W.-Dampf zu oder bleibt Essigsäureanhydrid fort, so erfolgt allmählich Zers., bei der zunächst der S-Teil weniger betroffen wird als der Silikatteil. Fügt man zu der mit HCl oder HBr gesättigten Suspension des Ultramarinblaus W., so tritt bald deutliche Zers. unter allmählichem Verschwinden der blauen Farbe ein. Eine Lsg. von Br in Eisessig und Essigsäureanhydrid und Zusatz von Br zu einer Suspension in NaOH entfärben nicht. HOPMANN u. METZNER. Boraxschmelzen zers. grünes und blaues Ultramarin. J. HOFFMANN. In W. suspendiertes Ultramarin wird durch CO<sub>2</sub> unter Entw. von H<sub>2</sub>S zers.; Neutralsalze wirken dem mehr oder weniger entgegen, sodaß z. B. bestes Ultramarin in 1.4 n. NaCl-Lsg. nach viertelstündigem mäßig starkem Durchleiten von CO<sub>2</sub> keinen H<sub>2</sub>S entwickelt. In abs. alkohol. Suspension tritt kein H<sub>2</sub>S auf; er erscheint erst bei etwa 10 n. Lsg. B. von SZYSZKOWSKI (*Z. physik. Chem.* **63**, 421; *C.-B.* 1908 II, 1758). 0.25%<sub>10</sub> Äpfelsäure zers. nach kurzem Kochen unter Entw. des gesamten H<sub>2</sub>S. SCHUBERT u. RADLBERGER. — Die Möglichkeit des V. von Ultramarin in blauen Hochofenschlacken erörtern A. HARPF, M. LANGER u. H. FLEISSNER (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **57**, (1909) 709, 727, 746, 762; *C.-B.* 1910 I, 968); H. FLEISSNER (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **58**, 75, 91, 104, 122, 140, 158, 169, 186; *C.-B.* 1910 I, 1901). — Unters. eines Ultramarins, das zum Blauen von Zucker verwandt war: A. HERZFELD (*Z. Ver. Zuckerind.* **1911** I, 543).

C. *Natriumaluminiumsilikatemit Halogenen.* a) *Natürliche.* β) Na<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>. *Sodalith.* — Zu S. 282, Z. 1 des Abschnitts. — Chemische Konstitution der Sodalith-Gruppe: HILLEBRAND (*Ber. Wien. Akad.* **119**, (1910) 775; *C.-B.* 1911 I, 345).

b) *Künstliche Darstellung.* — Zu S. 283, Z. 4 von Abschnitt b). — Durch Zers. von Muscovit mit NaOH in Ggw. von NaCl bei 500° kubische Kristalle, {100} mit {110}, häufig in Zwillingen nach {211} bzw. {111}. C. u. G. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 182). Durch Lösen von gepulvertem Nephelin in geschm. NaCl mkr. Kristalle. MUGGE bei ROSENBUSCH (*Mh. Physioogr. d. Min., Stuttgart* **1905**, I, 40).

D. *Kaliumnatriumaluminiumsilikate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 283 ein. — I. *Natürlich.*

a) *Nephelingsgruppe.* — Zu S. 283, Z. 1 von Abschnitt a). — Chemische Konstitution: HILLEBRAND. — Feste Lsgg. in Mineralien mit besonderer Bezugnahme auf Nephelin: FOOTE u. BRADLEY (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **31**, 25; *C.-B.* 1911 I, 587).

Zu S. 283, Abschnitt D, a), 2. Absatz. — D. 2.59, Schmp. 1260°. WALLACE.

Zu S. 285, Ende des ersten Absatzes. — Nephelin bildet Mischkristalle mit einem Überschuß an SiO<sub>2</sub>, an NaAlO<sub>2</sub> (bis mindestens 50%<sub>10</sub>, Schmp. etwa 1800°) bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mit Sillimanit keine lückenlose Reihe von Mischkristallen; es muß für diese eine Kurve monovarianten Gleichgewichts existieren. WALLACE.

Auf S. 285 ist hinter den zweiten Absatz einzufügen:

II. *Künstlich.* KNaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5SiO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — Durch Auslaugen der Schmelze [vgl. künstliche Zeolithe (S. 1314)] 6KNaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10SiO<sub>2</sub> mit W. Ausbeute 98%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO sind 33.6%<sub>10</sub> des KNaO austauschbar. SINGER (*Dissert.*, 29).

	SINGER		
K <sub>2</sub> O	8.25	8.38	8.42
Na <sub>2</sub> O	5.44	5.21	5.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.85	17.99	18.01
SiO <sub>2</sub>	52.74	52.72	52.72
H <sub>2</sub> O	15.72	15.50	15.52
KNaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5SiO <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O	100.00	99.80	100.06

## Silicium, Aluminium und Baryum bzw. Strontium.

A. *Baryum- und Strontiumaluminiumsilikate*. I. *Natürliche*.  $\gamma$ )  $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ . *Edingtonit*. — Zu S. 285, Abschnitt A, I,  $\gamma$ ). — Die Verb. hat 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Rhombisch bisphenoidisch.  $a:b:c = 0.9872:1:0.6733$ . Wichtigste Flächen  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ . Deutlich spaltbar nach  $\{110\}$ . Negative Doppelbrechung. O. NORDENSKJÖLD bei GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 285).

## Silicium, Aluminium und Calcium.

Auf S. 286 ist vor Abschnitt A. einzufügen:

A<sup>0</sup>. *Calciumaluminiumsilicide*. a) *Rohprodukte*. — Man schm. im elektrischen Ofen bei sehr niedriger Spannung  $\text{CaSi}_2$  unter  $\text{CaF}_2$  oder Kryolith und fügt vorsichtig Al hinzu. Bei hoher Spannung spritzt das Bad bei Einführung des Al zu stark. Für Legierungen mit nicht mehr als 10% Ca genügt es, im Tiegel ein Gemenge von  $\text{CaSi}_2$  und Al zu schmelzen. — Zuweilen sehr gute Kristalle.  $\text{HF}$  und  $\text{HCl}$  greifen äußerst heftig an ( $\text{HF}$  kleine, nicht über 1 g große Mengen der Legierung (2) mit flintenschußartigem Knall) unter Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff und B. von graphitischem Si im allgemeinen. Silicon entsteht nicht. R. FRILLEY (a. a. O., 529).

	FRILLEY					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ca	25.4	8.9	19.1	4.9	8.8	8.2
Al	18.0	38.6	25.4	86.2	20.7	35.4
(Fe)	4.2	6.5	4.9	1.1	1.4	3.4)
Si	52.4	47.0	50.3	6.7	68.4	52.3
	100.0	101.0	99.7	98.9	99.3	99.3

b) *Einzelne Verbindungen*(?).  $\alpha$ )  $\text{CaAl}_2\text{Si}_3$  und  $\beta$ )  $\text{CaAl}_4\text{Si}_3$ . — Man behandelt die Legierungen (6) und (1) unter a) mit verd.  $\text{NaOH}$ . Das Si kann, da der Rückstand nicht mit  $\text{HF}$  weiter behandelt werden darf, nicht völlig entfernt werden, so daß die Ergebnisse nur annähernde sind. — Gef. im Rückstand: (1) unmittelbar, (2) unter Berücksichtigung von Fe als  $\text{FeSi}_2$ :

	(1)		(2)	
	$\alpha$ )	$\beta$ )	$\alpha$ )	$\beta$ )
Ca	16.6	19.1	19.1	18.9
Al	37.1	25.6	35.6	43.5
(Fe)	7.7	4.9)		
Si	39.2	51.3	45.2	36.8
	100.6	100.9	99.9	99.2

FRILLEY. [Für 35.6 unter (2,  $\alpha$ ) steht im Original 25.6, wohl als Druckfehler.]

A. *Calciumaluminiumsilikate*. I. *Natürliche*. — Auf S. 287 ist hinter b, 2. einzuschieben:

b, 3.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}, 4\text{H}_2\text{O}$ . *Laumontit*. — Monokline Prismen.  $a:b:c = 1.0818:1:0.5896$ ;  $\beta = 99^\circ 18'$ . Spaltbar nach  $\{010\}$  und  $\{110\}$  vollkommen, nach  $\{100\}$  und  $\{201\}$  unvollkommen. D. 2.3 bis 2.4. Negative Doppelbrechung. MILLER bei P. GROTH (a. a. O., 286).

b, 4.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}, 5\text{H}_2\text{O}$ . *Heulandit*. — Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.4035:1:0.4293$ ;  $\beta = 91^\circ 25'$ .  $\{010\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{20\bar{1}\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $\{010\}$ . D. 2.15 bis 2.25. Positive Doppelbrechung. DES CLOIZEAUX bei GROTH (a. a. O., 285).

b, 5.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}, 6\text{H}_2\text{O}$ . *Desmin*. — Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.7623:1:1.1940$ ;  $\beta = 129^\circ 10'$ . Scheinbar rhombische Durchkreuzungszwillinge der Kombination  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  nach  $\{001\}$ . Spaltbar nach  $\{010\}$  vollkommen, nach  $\{001\}$  unvollkommen. Negative Doppelbrechung. LASAULX bei GROTH (a. a. O., 286).

c)  $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . *Prehnit*. — Zu S. 287, Z. 2 von Abschnitt c). — Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.8420:1:1.1272$ . BEUTELL.  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{031\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{331\}$  u. a. Die Kristalle sind Zwillinge nach  $\{100\}$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach  $\{001\}$ . Positive

Doppelbrechung. D. 2.8 bis 2.9. GROTH (a. a. O., 282). — Scheint manchmal einen etwas höheren Wassergehalt zu besitzen als der Formel entspricht; dieses wenige in wechselnden Mengen vorhandene W. könnte feine Einschlüsse oder auch eine feste Lsg. bilden. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030).

d)  $\text{H}_2\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ . a) *Zoisit*. — Zu S. 287, Z. 5 von Abschnitt d, a). — Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 2.9158 : 1 : 1.7900$ . WEINSCHENK. {101}, {111}, {210}; Aufbau aus Zwillingslamellen der monoklinen Kristalle nach {100}, wonach vollkommene Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. D. 3.34 bis 3.37. GROTH (II, 283).

β) *Epidot*. — Zu S. 287, Z. 2 von Abschnitt d, β). — Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2.8914 : 1 : 1.8057$ ;  $\beta = 98^\circ 57'$ . KOKSCHAROFF. {101}, {101̄}, {111}, {111̄}, {210}; häufig Zwillinge nach {100}. Spaltbarkeit nach {101̄} vollkommen, nach {100} ziemlich vollkommen. GROTH. — Das  $\text{H}_2\text{O}$  ist Konstitutionswasser. ZAMBONINI.

Zu S. 287, Z. 4 v. u. — Über eisenarme Epidote von S. Barthélemy im Val d'Aosta vgl. MILLOSEVICH (*Atti Soc. Ligustica* **19**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 176; *C.-B.* **1910** I, 2030).

e)  $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ . *Anorthit*. — Zu S. 288, Z. 25 v. o. — Als annähernde obere Ausscheidungstemp. ergab sich für künstlichen Anorthit  $1310^\circ$  (?), für natürlichen (von Pizmeda)  $1200^\circ$  [Erhitzungs- und Abkühlungskurven (für künstlichen Anorthit) und Einzelheiten im Original]. E. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 304).

Zu S. 288, Z. 22 v. u. — Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0.6353 : 1 : 0.5504$ .  $\alpha = 93^\circ 8'$ ,  $\beta = 115^\circ 53'$ ,  $\gamma = 91^\circ 15'$ . BECKENKAMP. In ähnlichen Kombinationen und Zwillingen wie Albit. Spaltbar nach {001} vollkommen, nach {010} ziemlich vollkommen. Negative Doppelbrechung. Brechungsindices für Na nach KLEIN  $\alpha = 1.5756$ ,  $\beta = 1.5835$ ,  $\gamma = 1.5885$ . D. 2.74 bis 2.76. GROTH (II, 281).

Zu S. 288, letztem Absatz. — Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile und längeres Erhitzen ein Aggregat von Kriställchen, die teils nach den Kanten {001}; {010} verlängert, teils nach {010} tafelförmig sind, und Zwillinge nach {010} oder {021} bilden. F. FOUCQUÉ u. MICHEL-LÉVY (*Compt. rend.* **87**, (1878) 700, 779). D. 2.77. C. u. G. FRIEDEL.

h)  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{25}$ . *Mejonit*. — Zu S. 289, Abschnitt h). — Tetragonal bipyramidal.  $a:c = 1 : 0.4393$ . KOKSCHAROFF. {100} mit {110}, {210}, {111}, {101}, {311} u. a. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {100}, unvollkommen nach {110}. D. 2.76. Brechungsindices für Na nach KOHLRAUSCH  $\omega = 1.565$ ,  $\epsilon = 1.546$ . GROTH (a. a. O., 282).

Auf S. 289, Z. 3 v. u. füge ein:

k) *Andere Mineralien*. — [Vgl. γ) auf S. 294 und λ) auf S. 299.]

II. *Künstliche*. a) *Durch Schmelzen*. — Zu S. 290, Z. 5 v. o. —  $\alpha^0$ ) *Allgemeines*. — Die mikrographische und chemische Unters. der Schmelzen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ergibt die Existenz der Verb.  $2\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ . O. BOUDOARD (*Compt. rend.* **144**, 1047; *C.-B.* **1907** II, 206). — Das ternäre System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , eine Studie über die Konstitution des Portlandzementklinkers; mit optischer Unters. von F. E. WRIGHT, SHEPHERD u. RANKIN (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, 211; *C.-B.* **1911** I, 1794). Fl. Kohlenstoffeisen reduziert Si aus  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ . HANEMANN.

Auf S. 291 ist hinter den ersten Absatz einzufügen:

α)  $\text{Ca}_{18}\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{35}$ . — In einem Rohsodaschmelzofen im Gemenge mit  $\text{CaS}$ . — Ditetragonal bipyramidal.  $a:c = 1 : 0.5832$ .  $m\{110\}$  vorherrschend,  $o\{111\}$ ,  $a\{100\}$ , zuweilen  $n\{520\}$  und eine Bipyramide zwischen  $o$  und  $a$ .  $(111):(110) = *50^\circ 30'$ ,  $(111):(100) = *63^\circ 25'$ ,  $(520):(100) = 22^\circ 30'$ . D. 3.05. RAMMELSBURG (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 97); P. GROTH (II, 284).

b) *Auf nassem Wege*. — Zu S. 291, Abschnitt b), Z. 6. — Erhitzt man 6 g zerkleinerten Glimmer mit 4 bis 5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0.6 bis 1.5 g  $\text{CaO}$  in Ggw. von W. in einem mit Pt ausgekleideten Stahlrohr 2 bis 3 Tage lang auf  $500^\circ$  und trennt die Kristalle vom unangeriffenen Glimmer durch Sieben und durch Schlämmen mit Methylenjodid, so erhält man künstlichen *Anorthit*,  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ . D. 2.77. — Gef. 21.47%  $\text{CaO}$ , 36.44  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 42.67  $\text{SiO}_2$ , Summe 100.58 (ber. 20.14, 36.69, 43.16). CH. u. G. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 234).

C. *Calciumaluminiumsilikate mit Alkalialuminiumsilikaten*. II. *Natriumcalciumaluminiumsilikate*. 1. *Natürliche*. b) *Plagioklasse. Labrador*. — Zum vorletzten Absatz auf S. 292. — Als annähernd obere Ausscheidungstemp. ergab sich für künstlichen Labrador  $1230^\circ$  (?), für natürlichen (von Kiew)  $1200^\circ$  bis  $1160^\circ$ . [Erhitzungs-, Abkühlungskurven und Einzelheiten im Original.] E. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 304).

d) *Zeolithe*. — Zu S. 293, Z. 4 des vierten Absatzes. — TSCHERMAK (*Lehrb. Miner.*, 5. Aufl., *Wien* 1897); DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* 1890 I, 118); F. W. CLARKE, C. McNEIL u. STEIGER (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 197); ZULKOWSKI (*Chem. Ind.* 1899, 280); GANS (*Jahrb. geol. Landesanst.* 27, (1906) 63); F. ZAMBONINI (*Atti dei Linc., Mem.* [5] 5, (1905) 334; *N. Jahrb. Miner.* 1906 II, 337; *C.-B.* 1907 I, 657); E. BASCHIERI (*Proc. Verb. Soc. Tosc.* 1907; *Atti Soc. Tosc., Mem.* 24; 1909 II, 193; *C.-B.* 1910 I, 298; *N. Jahrb. Miner.* 1908 II, 314; *C.-B.* 1909 I, 1260); F. SINGER (*Üb. künstliche Zeolithe u. ihren konstitutionellen Zusammenhang mit andern Silikaten*, *Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] 1910, 10).

Zu S. 293, Z. 12 des vierten Absatzes. — W.-Gehalt: F. CORNU (*Oest. Z. Berg-Hüttenw.* 56, (1908) 89). K. D. GLINKA (*Trar. Soc. Naturalistes d. St. Pétersb.* 24, Lfg. 5, 1; *Z. Kryst.* 46, 283; *C.-B.* 1909 I, 1726). St. J. THUGUTT (*C.-B. Miner.* 1909, 677; *C.-B.* 1910 I, 200). J. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* 1909, 344; *C.-B.* 1910 I, 54). Dampfspannung. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 63, 69; *C.-B.* 1909 II, 952). — Optisches. G. CÉSARO (*Bull. Acad. Belg.* 1909, 435; *C.-B.* 1909 II, 474).

Zu S. 293, Z. 20 v. u. — Verhalten natürlicher und künstlicher zeolithartiger Körper gegen Mangansulfat. LÜHRIC u. BECKER (*Chem. Ztg.* 32, 514, 531; *C.-B.* 1908 II, 146). — Ein wahrscheinlich neuer Zeolith von Elba: G. d'ACHIARDI (*Proc. Verb. Soc. Tosc.* 1905; *N. Jahrb. Miner.* 1906 I, 344; *C.-B.* 1906 II, 453). Neues Mineral der Zeolithgruppe von Hainburg (Niederösterreich): A. PAULY (*Z. Kryst.* 42, 370; *C.-B.* 1906 II, 1353). Zeolithe aus Basaltgesteinen in Erythraea: MANASSE (*Proc. Verb. Soc. Tosc.* 1906; *N. Jahrb. Miner.* 1908 II, 36; *C.-B.* 1908 II, 1208). Aus San Piero in Campo (Elba): G. d'ACHIARDI (*Atti Soc. Tosc.* 22, 150; *Z. Kryst.* 44, 664; *C.-B.* 1908 I, 2109). Von Montresta (Sardinien): F. MILLOSEVICH (*Atti dei Linc.* [5] 17 I, 266; *C.-B.* 1908 II, 1644); L. PELACANI (*Atti dei Linc.* [5] 17, II, 66; *C.-B.* 1908 II, 1064); J. DEPRAT (*Bull. soc. franç. minér.* 31, 171; *C.-B.* 1908 II, 1535). Japanische: K. JIMBO (*Beitr. Miner. Japan* 1907, Nr. 3, 115; *N. Jahrb. Miner.* 1909 I, 192; *C.-B.* 1909 II, 379).

Zu S. 293, Ende des vierten Absatzes. — Absorption schwerer Gase und Dämpfe: F. GRANDJEAN (*Compt. rend.* 149, (1909) 866; *Bull. soc. franç. minér.* 33, (1910) 5; *C.-B.* 1910 I, 759, 1288).

α) *Thomsonit*, *Comptonit*. — Auf S. 293 ist im Abschnitt d, α) hinter dem Namen einzufügen. —  $(\text{Na}_3, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Zu S. 293, Z. 4 v. u. — Tafeln. D. 2,388. Verliert bei 150° kein H<sub>2</sub>O, bei 190° 1.85%, bei 200° 2.08%, bei 280° 3.26% (etwa 1 Mol.), den Rest bei Rotglut. BODAN ERBEN (*Ber. Böhm. Ges.* 1885, 13. Febr.; *Z. Kryst.* 12, (1887) 666).

Zu S. 294, Ende dieses Abschnitts. — Gef. im Comptonit von Katzenburg bei Leitmeritz: 4.01% Na<sub>2</sub>O, (0.72 K<sub>2</sub>O), 13.66 CaO, 31.83 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 36.90 SiO<sub>2</sub>, 13.36 H<sub>2</sub>O, Summe 100.48. BODAN ERBEN.

γ)  $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Skolezit*. — Zu S. 294, Z. 2 von Abschnitt γ). — Monoklin domatisch. a:b:c = 0.9764:1:0.3434; β = 90°42'. FLINK. Prismatische Kombinationen von {110}, {110}, {010}, {111}, {111} u. a., meist Zwillinge nach {100}. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {110}. D. 2.256. Negative Doppelbrechung. Stark pyroelektrisch, {110} antiloger Pol, {110} analoger. P. GROTH (II, 285). — Künstliche Nadeln vom Aussehen der natürlichen durch Erhitzen von Skolezitpulver mit W. auf 150°. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* 1890 I, 124).

ζ) *Heulandit*.  $\text{H}_4(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Auch  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 296, vor dem letzten Absatz. — 1. Durch Umkristallisieren von Heulanditpulver aus CO<sub>2</sub>-haltigem W. beim 11tägigen Erhitzen im Flintenlauf mit freiem Auge sichtbare Kristalle, u. Mk. große perlmutterglänzende Tafeln. [Kristallographisches im Original.] — 2. Wird auch teilweise gebildet bei 14tägigem Erhitzen von fein gepulvertem Anorthit mit etwas frisch gefällter Kieselsäure in CO<sub>2</sub>-haltigem W. in einer verschlossenen Röhre auf 200°. [Über Konstitution und Löslichkeit in 15% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. vgl. das Original.] — Ist wasserfrei nicht kristallisationsfähig, was sich bei Verss. zu einer Darst. aus Schmelzen ergab. Die erhaltene Schmelze zers. sich und bildet ein Gemenge von Anorthit und SiO<sub>2</sub>. — D. der Schmelze 2.47. — Gef. nach (1): 58.90% SiO<sub>2</sub>, 14.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.53 CaO, 15.19 H<sub>2</sub>O, 3.36 Na<sub>2</sub>O, Spuren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (das abgezogen wurde). C. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* 1890 I, 128).

Auf S. 293 ist vor α) einzufügen:

1) *Wellsit*  $(\text{K}_{3/7}, \text{Ba}_{1/7}, \text{Ca}_{3/7})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Gehört zur Phillipsitgruppe der Zeolithe. — V. in der Buck Creek (Cullakaneel)-Corund-Grube in Clay Co., Nord-Carolina. Farblose und durchsichtige, doch auch weiße Kriställchen. [Kristallographische Angaben mit Figuren im Original.] Glasglänzend. Spröde. Härte 4 bis 4.5. D. 2.278 bis 2.366. [Verhalten vor dem Lötrohr im Original.] Gibt etwa  $\frac{1}{3}$  seines Gehalts an H<sub>2</sub>O zwischen 100° und 200°, ein zweites Drittel zwischen 200° und 300°, den Rest erst bei starker Hitze ab. — Gef. 5.98%

$K_2O$ , 6.65  $BaO$ , 6.59  $CaO$ , 24.54  $Al_2O_3$ , 43.12  $SiO_2$ , 13.12  $H_2O$  (ber. 6.10, 6.62, 7.27, 24.27, 42.87, 12.87). J. H. PRATT u. H. W. FOOTE (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **3**, (1897) 443).

.) *Laumontit* (*Leonhardt*).  $H_4CaAl_2Si_4O_{14} \cdot 2H_2O$ . — Zum vorletzten Absatz vor Abschnitt 2. auf S. 300. — Laumontit vom Tale des Bambak-Aschay (Kaukasus) entspricht sehr genau der Formel  $CaAl_2(SiO_3)_4 \cdot 3H_2O$ . Gef. 12.22%  $CaO$ , 23.04  $Al_2O_3$ , 52.31  $SiO_2$ , 12.43  $H_2O$ . P. ZEMJATSCHENSKY (*Trav. Soc. Natur. St. Pétersb., Compt. rend. d. séanc. 1899*, No. 1 bis 2, 15; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 702).

Auf S. 300 ist vor dem dritten Absatz von unten einzufügen:

u) *Stellerit*.  $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 7H_2O$ . — Fundort der hohe Bergrücken des NW-Cape der Kupferinsel (Komandorsinsel) im Diabastuff. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau 1909*, 344; *C.-B. 1910* I, 54).

v) *Mineralien von unsicherer Stellung*. — Hierzu gehört der dritte Absatz v. u. auf S. 300.

1. *Ptilolith*. — Zu S. 300, Z. 2 des dritten Absatzes v. u. — U. Mk. farblose Prismen. Verlust von  $H_2O$  beginnt bei  $100^\circ$ , bei  $300^\circ$  bis  $350^\circ$  wasserfrei. Sd.  $HCl$  greift nicht an; starke  $H_2SO_4$  zers. allmählich. Aus den von EAKINS gef. Zahlen: 2.83%  $K_2O$ , 0.77  $Na_2O$ , 3.87  $CaO$ , 11.90  $Al_2O_3$ , 70.35  $SiO_2$ , 10.18  $H_2O$ , Summe 99.90, folgt  $(K_2Na_3Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 5H_2O$ . WHITMAN CROSS u. L. G. EAKINS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **32**, (1886) 117; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 501).

2. *Künstliche*. — Zu S. 300, Ende des vorletzten Absatzes. — Darst. künstlicher Zeolithe (*Permutite*). — Vgl. a. A. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1493); FOUQUÉ et LÉVY (*Synthèse des minéraux et des roches*, 153); S. J. THUGUTT (*Mineralchem. Studien, Dorpat 1901*, 100); B. WYSCZĄŃSKI (*Kosmos* **35**, (1910) 367). — Kaolin vereinigt sich leicht mit Alkalisilikat zu zeolithartigen Prodd. Durch anhaltendes Erhitzen von Kaolin mit viel überschüssiger höchst konz.  $NaOH$  auf  $100^\circ$  werden Kaolin und andere Thone in zeolithartige Prodd. verwandelt. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* **35**, (1883) 560; vgl. a. **28**, (1876) 72, 519, 577). Versetzt man Wasserglas- mit Kaliumaluminat-Lsgg., so hält der große Überschuss an nicht mit ausfallendem Alkali einen großen Teil des Silikats gelöst und verringert dadurch die Ausbeute sehr. Die häufig schleimigen Ndd. lassen sich schwer reinigen. Überführung durch  $CaCl_2$ -Lsg. in die körnigeren und daher leichter zu reinigenden Calciumzeolithe ist nicht zugänglich, da das entstehende freie  $CaO$  die Zeolithe unter B. von Calciumsilikat zerstören würde. F. SINGER (*Dissert.*, 12). — Man erhitzt die Lsgg. der Bestandteile in verschlossenen Röhren auf  $130^\circ$  bis  $190^\circ$ . R. BRAUNS (*Chem. Miner., Leipzig 1898*, 273). — Man fällt Alkalisilikat-Lsgg. durch  $Ca$ - oder  $Al$ -Salze ( $AlCl_3$ ,  $Al(C_2H_5O_2)_3$ ). A. RÜMPLER (*Deutsche Zuckerind. 1901*, 628). So werden die wenig austauschfähigen und daher technisch unbrauchbaren „Thonerdedoppelsilikate“ erhalten. SINGER. — Man läßt Alkalialuminat-Lsg. (z. B. 12 bis 15 T.  $Al(ONa)_3$ ) auf Siliciumdioxidhydrat (20 bis 30 T.) wirken, erwärmt 1 bis 2 Stunden, bis der geringe Überschuss von  $NaOH$  an das überschüssige  $SiO_2$  gebunden ist, läßt abkühlen, setzt Erdalkalichlorid-Lsg. zu, filtriert und wäscht mit  $CaCl_2$ -Lsg. und  $W$ . Oder man läßt unl. Erdalkalialuminate auf vollständige oder unvollständige Lsgg. von Siliciumdioxidhydrat in Alkalihydroxyd wirken. Die Endprodd. entsprechen den Formeln  $CaO, Al_2O_3, 4SiO_2, 8H_2O$  und  $CaO, Al_2O_3, 6SiO_2, 6H_2O$ . R. GANS (*D. R.-P.* 174097 (1905); *C.-B. 1906* II, 928; *Jahrb. geol. Landesanst.* **27**, (1906) 63). [Vgl. a. R. GANS (*Chem. Ztg.* **31**, 355; *C.-B. 1907* I, 1645)]. So erhält man körnige Prodd. von den Zuss.  $Na_2O, Al_2O_3, 3SiO_2, 3H_2O$  und  $3CaO, Al_2O_3, 5SiO_2, 8H_2O$ , die sich gut filtrieren lassen, aber geringe Austauschfähigkeit der Basen besitzen. Verwendet man an Stelle von  $Si(OH)_4$  Natriummetasilikat und setzt ihm in starker Verd. die ber. Menge von verd.  $HCl$  zu, so ergeben sich, selbst bei Innehaltung aller Einzelheiten, neben gelartigen Prodd. körnige in solcher Abweichung, daß chemische Individuen wohl nicht vorliegen. SINGER (*Dissert.*, 18). — Darst.:  $\alpha$ ) In kristallartiger Form. Man schm. Aluminiumsilikate (Mineralien) oder Aluminate mit Alkalisilikat (oder mit Alkalihydroxyd oder Karbonat unter Zusatz von Quarz oder quarzreichen Gesteinen) in solchen Mengen, daß in dem Schmelzprod. freies Alkalioxyd oder -karbonat nicht enthalten ist, und zieht mit  $W$ . aus.  $\beta$ ) In harter grober opalartiger Form ebenso unter Verwendung von weniger Alkali. Nach  $\alpha$ ) körnig oder blättrig und deshalb leicht durchlässig. Bilden keine kolloiden Lsgg. Tauschen ihre Basen leicht aus und können durch Waschen mit Salz-Lsgg. in beliebige andere Zeolithe verwandelt werden. I. D. RIEDEL A.-G. (*D. R.-P.* 186630 (1906); 237231 (1910); *C.-B. 1907* II, 756; 1911 II, 497). [Vgl. a. R. GANS (*Jahrb. geol. Landesanst.* **27**, (1906) 63).] Man erhält die besten Prodd., wenn man auf 1 Mol. des darzustellenden Zeoliths 4 bis 6 Mol. Natriumsilikat als Schmelzmittel verwendet. Größere Mengen geben schleimige Prodd., kleinere solche mit größerem Gehalt

an  $\text{SiO}_2$  bei geringerer Ausbeute. Die Zers. der Schmelzen durch W. wird um so langsamer, je geringer die Menge des Flußmittels ist, und hört zuletzt (bei 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  auf  $2\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$ ) völlig auf. Der Gehalt der Zeolithe an  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  ab. Rohmaterialien waren frisch kalziniertes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und fein gemahlener Hohenbockaer Sand (99,97%  $\text{SiO}_2$ ). Die im Platintiegel über einem starken Gebläse oder in der Gasmuffel (Seegerkegel 03a) erhaltenen Schmelzen wurden in W. gegossen, ausgelaugt, mit W. (manchmal wochenlang), A. und Ae. gewaschen, bei  $100^\circ$  getrocknet und durch ein 2500 Maschensieb gesichtet. Die Prodd. sind körnig, kristallinisch oder krist. (perlmutterglänzende außerordentlich dünne Blättchen). Manche werden durch längere Einw. von w. W. zers., andere auf gleiche Weise dargestellte und analog zusammengesetzte nicht. SINGER (*Dissert.*, 19, 33). Bei der Darst. wird Alkalikarbonat vorteilhaft durch ein Gemisch aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und C ersetzt. I. D. RIEDEL A.-G. (*D. R.-P.* 200931 (1907); *C.-B.* 1908 II, 737).

Tauscht man Na durch Behandlung mit  $10^0$ ig.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. aus, so wird der N des  $\text{NH}_3$  sehr fest gehalten. D. J. HISSINK (*Verlagen van Landbouwkundige Onderzoek. der Rijkslandbouwproefstat.* 1909; *C.-B.* 1909 II, 648). Umsetzung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg.: I. D. RIEDEL A.-G. (*D. R.-P.* 225098 (1909); *C.-B.* 1910 II, 698). Die durchschnittliche Austauschfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{O}$  gegen  $\text{CaO}$  (24stündiges Behandeln mit 5% Überschuß an  $n/10$ .  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. unter häufigem Umrühren; Austauschfähigkeit ausgedrückt in % der im Zeolith enthaltenen Menge  $\text{Na}_2\text{O}$ ; Ausbeute auf Sesquioxid-Gehalt, bei den  $\text{TiO}_2$ -Zeolithen auf Dioxid-Gehalt ber.) nimmt mit wachsendem Gehalte der Zeolithe an  $\text{SiO}_2$  zu, bis  $31.2^0$  bei den Prodd. mit 5 Mol.  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KNaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ ; Ausbeute  $86^0$  bis  $98^0$ ) und fällt dann schnell, sodaß die Prodd. mit 10 und mehr Mol.  $\text{SiO}_2$  überhaupt nicht mehr austauschen. SINGER (*Dissert.*, 33).  $\text{CaCl}_2$  in rein wss. Lsg. reagiert bedeutend schneller als bei Ggw. von A. ( $65^0$ ). Die Umsatzgeschwindigkeit wird (auch für andere Salz-Lsgg.) durch Erhöhung der Temp. sehr gesteigert, ohne daß die Kurven ihren typischen Verlauf einbüßen. Sie nimmt (für die Chloride des Mg, Ca, Sr, Ba) mit wachsendem Mol.-Gew. des Metall-Ions regelmäßig zu. A. DOROSZEWSKI u. A. BARDT (*J. russ. phys. Ges.* 42, 435; *C.-B.* 1910 II, 68). Läßt man  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2.8\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  unter häufigem Umschütteln 12 Stunden mit n. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  stehen, filtriert, wäscht aus und wiederholt die Operation, so entsteht  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2.8\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (gef.  $14.25^0$  %  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $28.60$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $46.74$   $\text{SiO}_2$ ,  $10.26$   $\text{H}_2\text{O}$ , Summe  $99.85$ ; ber.  $14.49$ ,  $28.44$ ,  $47.05$ ,  $10.02$ ). Austauschfähigkeit  $51.3^0$ %. Man darf den feuchten Ammoniumzeolith nicht auf  $100^\circ$  erhitzen, sonst verflüchtigt sich ein Teil des  $\text{NH}_3$ , sondern muß erst das W. durch A. und Ae. verdrängen. Auf dieselbe Weise gelangt man durch Umsetzung mit  $\text{BaCl}_2$  zu einer weißen, mit  $\text{MnSO}_4$  (Austauschfähigkeit  $39.9^0$ %) zu einer hellbräunlichen, mit  $\text{NiSO}_4$  ( $38.1^0$ %) zu einer hell apfelgrünen, durch  $\text{CoSO}_4$  ( $38^0$ %) zu einer feucht rosa-farbenen, trocken hellvioletten, und durch  $\text{CuSO}_4$  ( $28.4^0$ %) zu einer hellgrünen Verb. Der Verb.  $\text{CuO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2.8\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  entzieht  $\text{NH}_3$  einen Teil des  $\text{CuO}$  unter Zurücklassung eines Prod., das durch  $\text{HCl}$  bedeutend langsamer als das erste zers. wird. Demnach ist wohl auch  $\text{Na}_2\text{O}$  im Zeolith in zwei verschiedenen Bindungen vorhanden.  $\text{AgNO}_3$  liefert (Austauschfähigkeit  $20.7^0$ %) eine weiße, durch das Licht grauviolett werdende Verb. Ähnlich entstehen durch  $\text{CuSO}_4$  aus den entsprechenden Na-Verbb. dunkelbraunes  $\text{CuO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 1.4\text{SiO}_2, 3.2\text{H}_2\text{O}$  (Austauschfähigkeit  $17.2^0$ %) und hellgrünes  $\text{CuO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ . SINGER (*Dissert.*, 58). Der Austausch gegen Mn erfolgt bei Behandlung mit  $\text{MnSO}_4$ -Lsgg. in wechselnder, meist mit der Konz. der Lsg. steigender Menge, aber nicht völlig, auch bei wiederholter Behandlung mit starken Lsgg. Die Zeit der Einw. scheint keine wesentliche Rolle zu spielen. Die Aufnahmefähigkeit des Permutits für  $\text{MnSO}_4$  ist am besten, wenn es in verd. Lsg. langsam durchfiltriert, und wird durch Ggw. größerer Mengen anderer Basen in der Lsg. meist vermindert. Sie ist bis zehnmal so groß wie die von natürlichem verwittertem Porphyrtuff. H. LÜHRIG u. W. BECKER (*Chem. Ztg.* 32, 514, 531; *C.-B.* 1908 II, 146). Behandelt man Calciumzeolithe mit  $\text{MnCl}_2$ -Lsg., so entstehen Manganzeolithe. Läßt man auf diese Lsgg. von Permanganaten wirken, so wird Calciumzeolith zurückgebildet und entstehen höhere Oxyde des Mn, die fest im und am Zeolithkern haften, die Filtrationsgeschwindigkeit von W. nicht beeinträchtigen und das Mn aus dem W. fallen. R. GANS (*Chem. Ind.* 33, 48, 66; *C.-B.* 1910 I, 966).

Ersetzt man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch andere Sesquioxyde, so erhält man Bor-, Vanadin-, Mangan-Eisen- und Kobaltzeolithe, die mit den Aluminiumzeolithen isomorph sind. Chromzeolithe sind nicht darstellbar. Die Ausbeuten sind bei den Bor- und Bormischzeolithen auffallend gering. Die Prodd. lassen sich schwieriger als die Al-Zeolithe auswaschen und besitzen eine geringere Austauschfähigkeit (gegen Ca), die bei den Borzeolithen besonders klein ist. [Näheres im Original und an andern Stellen ds. Handb.] In  $\text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}, 0.5\text{B}_2\text{O}_3, 0.5\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$  läßt sich  $\text{Na}_2\text{O}$  wie oben durch  $\text{CuO}$  ersetzen. SINGER (*Dissert.*, 33, 61).

$\text{SiO}_2$  kann durch  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_2$  und andere organische Säuren oder deren Salze ersetzt werden. I. D. RIEDEL A.-G. (*D. R.-P.* 192156 (1906); *C.-B.* 1908 I, 315). Verwendet man bei der Darst. künstlicher Zeolithe an Stelle von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  Borax, am besten  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , als Schmelzmittel, so erhält man farblose körnige oder kristallinische Prodd., die sich leicht filtrieren lassen. Die Aufspaltung der Schmelzen durch W. erfolgt bedeutend schneller als die der  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Schmelzen. Man erhält leicht Verbh. mit 2 und mehr Mol.  $\text{SiO}_2$  auf je 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sie tauschen ihr Alkali mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  schwerer aus, im Gegensatz zu den Prodd. aus der  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Schmelze, deren Austauschfähigkeit außerdem geringer ist. Ausbeute etwa 80% der ber. Ersetzt man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , so geht bei analoger Ausbeute die Austauschfähigkeit etwas zurück. — Ersatz (teilweise oder vollständig) des  $\text{SiO}_2$  in den Schmelzen durch  $\text{TiO}_2$  liefert unter starker Abnahme der Ausbeute körnige, kristallinische oder krist. Verbh. mit bedeutend erhöhter Austauschfähigkeit des  $\text{Na}_2\text{O}$ . Bessere Ausbeute bei geringer Austauschfähigkeit ergeben die Fe-Verbh. —  $\text{SiO}_2$  läßt sich auch durch  $\text{SnO}_2$ , nicht durch  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{PbO}_2$  ersetzen. — Die aus Boraxschmelze erhaltenen Verbh. haben  $\text{Na}_2\text{O}$  im wesentlichen wohl an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gebunden, die aus  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Schmelze dagegen an  $\text{SiO}_2$ . SINGER (*Dissert.*, 56). Erstere und die künstlichen Zeolithe von I. R. RIEDEL sind am reaktionsfähigsten. Sie geben beim Kochen oder Glühen mit Sulfiden, Polysulfiden, Sulfhydraten usw. intensiv gefärbte Ultramarine [s. S. 1307], letztere nicht. SINGER (*Dissert.*, 64).

Verwendung der künstlichen Zeolithe. — Zur Wasserreinigung. R. GANS (*Mitt. Prüfungsamt f. Wasserversorg. u. Abwasserbesit.* 8, 103; *C.-B.* 1907 I, 1644; *Chem. Ztg.* 31, 355; *C.-B.* 1907 I, 1645; *Chem. Ind.* 32, 197; 33, 48, 66; *C.-B.* 1909 I, 2031; 1910 I, 966); F. BEYNSCHLAG u. R. MICHAEL (*Z. prakt. Geol.* 15, 153; *C.-B.* 1907 II, 363); H. NOLL (*Gesundheitsing.* 31, 533; *C.-B.* 1908 II, 988); LÉHRIG u. BECKER; I. D. RIEDEL A.-G. (*Geschäftsber.* 1909, 10; *D. R.-P.* 220609 (1908); *C.-B.* 1910 I, 1475; *D. R.-P.* 224934 (1909); 227087 (1908); *C.-B.* 1910 II, 772, 1352; *Chem. Ztschr.* 2, 133; *C.-B.* 1910 II, 692); P. SIEDLER (*Z. angew. Chem.* 22, (1909) 1019); BRACHT u. HAUSDORFF (*Die Rein. des Kesselwassers, Berlin* 1909, 34). — Zum Filtrieren von Melassen und Zuckersäften. R. GANS (*D. R.-P.* 174097 (1905); *Jahrb. geol. Landesanst.* 27, (1906) 63; *Chem. Ind.* 32, (1909) 197); H. CLAASSEN (*Z. Ver. Zuckerind.* 1907, 931; *C.-B.* 1907 II, 1664); H. RÜMLER (*Deutsche Zuckerind.* 1901, 628; *Ber. Intern. Kongr. angew. Chem.* 1903, III, 59). — Für Zahnzemente. O. HOFFMANN (*D. R.-P.* 199664 (1907); *C.-B.* 1909 II, 467). — Wirkt in Hackfleisch nicht entwicklungshemmend auf Bakterien. JUCKENACK bei PRAEFCKE (*Hyg. Rundsch.* 18, 890; *C.-B.* 1908 II, 1375).

D. Alkalicalciumaluminiumsilikate mit anderen Verbindungen. a) Mit Karbonaten. — So lies auf Z. 2 des letzten Absatzes von S. 300 statt: Mit Kohlendioxyd.

Cancrinit. — Zu S. 300, Z. 7 v. u. — Führt W. nur gelöst und ist als feste Lsg. dreier Silikate aufzufassen: m  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , n  $\text{Na}_4(\text{Al} \cdot \text{NaCO}_3)_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_8$ , p  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , aq., worin m von 4.5 bis 11, n von 2.75 bis 5, p von 0 bis 4 schwankt. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* 14; *N. Jahrb. Miner.* 1910 I, 177; *C.-B.* 1910 I, 2030).

## Silicium, Aluminium und Magnesium.

Auf S. 302 ist vor Abschnitt A. einzufügen:

A<sup>0</sup>. Magnesiumaluminiumsilicide. — Eine Legierung mit 9% Mg und 2% Si hat D. 2.4 und gibt bei Zugbelastung in Blech-(Draht-)Form: geschmiedet 47 (52) kg mm Widerstand, 2 (2)% Ausdehnung, angelassen 30 (28) bzw. 10 (12), wenn man von direkt elektrolytisch erhaltenem siliciumhaltigen Al ausgeht. Schm. man erst Al und Si zusammen, oder geht von Al, Mg und Magnesiumsilicid aus, so wird die Legierung spröde und kann weder k. noch h. geschmiedet oder gewalzt werden. FRILLEY (a. a. O., 525).

A. Magnesiumaluminiumsilikate. I. Natürliche. — Auf S. 304 ist vor n) einzufügen:

ζ<sup>1</sup>) β-Palygorskite.  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{H}_{20}\text{Si}_7\text{O}_{29}$  (aus (1) Stanswik, Finnland, (2) Chabarskaja, Nishui Nowgorod).

	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
1)	1.91	1.0	7.39	10.40
2)	1.89	1.0	7.02	9.56

A. KASAKOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* 1911, 679; *C.-B.* 1911 II, 387).

δ) Von unsicherer Stellung. 3. Lassallit. — Zu S. 304, Absatz δ, 3). — Die Formel der bei 100° getrockneten Substanz ist:  $3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Ber. für die wasserfreie

Substanz: 11.5% MgO, 19.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 68.9 SiO<sub>2</sub>; für 14 Mol. H<sub>2</sub>O 13.8%. G. FRIEDEL. — In der Literaturangabe auf S. 304 muß es heißen: **24**, (1901) 12.

B. *Alkalimagnesiumaluminiumsilikate*. — Zu S. 305, Z. 5 v. u. im Abschnitt B. — *Lucasit*, eine Varietät des Vermiculits, gelbbraun, Halbmetall- bis Fettglanz, D. 2.613. Gef. (Mittel aus 2 Best.) 5.76% K<sub>2</sub>O, 24.83 MgO, 12.99 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 39.81 SiO<sub>2</sub>, 10.76 H<sub>2</sub>O (wovon 3.78 bei 110° fortgehen). Th. M. CHATARD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **32**, (1886) 375; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 629).

D. *Calciummagnesiumaluminiumsilikate*. — Zu S. 306, Z. 6 von Abschnitt D. — *Xantophyllit* hat die Formel 5[CaMg<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>] + 8[CaMgAl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>12</sub>]. — Büßt erst langsam 2 bis 2.5% H<sub>2</sub>O ein (zum Teil in Lsg., zum Teil mkr. Einschlüsse); der Rest als Konstitutionswasser entweicht auf einmal bei sehr hoher Temp. Aus der Konstitutionsformel 3R<sup>II</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, R<sub>2</sub><sup>II</sup>H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ergeben sich Beziehungen zum Brandisit und Seybertit. ZAMBONINI.

## Silicium, Aluminium und Beryllium.

A. *Berylliumaluminiumsilikate*. a) *Euklas*. Be<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. — Zu S. 308, Z. 5 v. u. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.3237 : 1 : 0.3332; β = 100° 16'. SCHABUS. Vorherrschende Flächen {110}, {120}, {111}, {131}. Sehr vollkommen spaltbar nach {010}. D. 3.09 bis 3.11. Positive Doppelbrechung. [Weiteres a. a. O.] P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 283).

β) *Beryll (Smaragd)*. — Zu S. 309, Z. 1 v. o. — Dihexagonal bipyramidal. a : c = 0.4989. KOKSCHAROFF; {1010}, {0001}, {1011}, {1121}, {1120}. Unvollkommen spaltbar nach {0001}. D. 2.6 bis 2.7. Brechungsindices bei 20° (bei steigender Temp. viel größer) nach OFFRET: ω = 1.57098 (Li), 1.57404 (Na); ε = 1.56605 (Li), 1.56903 (Na). Thermischer Ausdehnungskoeffizient nach FIZEAU parallel der Achse 0.00000106, senkrecht dazu 0.00000137. GROTH (a. a. O., 281). — Gibt seine 2.5% W. erst bei hoher Temp. sehr langsam ab, bleibt dabei homogen, sodaß wahrscheinlich eine feste Lsg. vorliegt. E. T. ALLEN u. J. K. CLEMENT (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 101; *C.-B.* **1908** II, 2033). Künstliche Darst. bei HAUTEFEUILLE u. PERRY (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1800; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, (1890) 447); H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 275).

Zu S. 309, Schluß des ersten Absatzes. — Beryll von Maharitra, Madagaskar (Eigenschaften, Analyse): L. DUPARC, M. WUNDER u. R. SABOT (*Bull. soc. franç. minér.* **34**, 131; *C.-B.* **1911** II, 1264).

B. *Natriumberylliumaluminiumsilikate*. a) Na<sub>2</sub>O, 0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4SiO<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Die Schmelze 7Na<sub>2</sub>O, 0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10SiO<sub>2</sub> wird [vgl. bei den künstlichen Zeolithen (S. 1314)] mit W. ausgelaugt. Ausbeute 42.1%. — Farblose schuppenförmige perlmutterglänzende sehr kleine Kristalle. Feucht bei 100° zersetzt. Gegen CaO lassen sich 15.5% des Na<sub>2</sub>O austauschen. SINGER (*Dissert.*, 35).

b) Na<sub>2</sub>O, 0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5SiO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — Aus der Schmelze 7Na<sub>2</sub>O, 0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11SiO<sub>2</sub>, sonst wie a). Ausbeute 44.8%. — Austauschfähigkeit 13.9%. SINGER.

	a)	SINGER	b)	SINGER
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Na <sub>2</sub> O	13.44	13.17	11.49	11.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.06	11.18	9.46	9.32
SiO <sub>2</sub>	52.31	52.66	55.89	56.62
H <sub>2</sub> O	15.61	15.62	16.68	16.60

## Silicium und Titan.

A. *Titansilicide*. — Gleich hier hinter ist einzufügen [Ti<sub>2</sub>Si wird c):

a) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Etwas Si findet sich in dem krist. Ti, das durch Wrkg. von TiCl<sub>4</sub> auf erhitztes Si erhalten wird, DITTE (*Leçons sur les métaux*, Paris **1891**, II, 278), in dem durch Reduktion von Rutil im elektrischen Ofen dargestellten. MOISSAN (*Four électr.*, Paris **1897**, 255). — Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. TiO<sub>2</sub>, 1 Mol. 99%ig. SiC mnd 1 At. 94%ig. Kohle mit 1% CaO und MgO als Flußmittel

20 Minuten auf 1720°, so wird das graue Gemenge schwarz und frittet etwas zusammen. Die Temp. ist nicht hoch genug, um Kügelchen von Titansilicid zu erhalten. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 760). — Die im elektrischen Ofen erhaltenen Titansilicide sind so hart wie Diamant. MOISSAN (*Traité Chim. min., Paris* 1904, II, 529). Sie werden zum Schneiden und Polieren von Edelsteinen benutzt. GIN (*Compt. rend. du Congrès Intern. d'électr. de Marseille*, 1909, 6. Sect., 189) bei BARADUC-MULLER.

b)  $Ti_2Si_3$ . — Leicht im elektrischen Ofen zu erhalten. — Verhält sich gegen  $BaO_2$  ähnlich wie Si. [Vgl. Baryumsilicid (S. 1281).] ASKENASY u. PONNAZ (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 810; *C.-B.* 1909 I, 259).

c. *Titansilikate*. — Auf S. 309 ist gleich hier hinter einzufügen:

$\alpha^0$ ) *Natriumtitansilikate*.  $\alpha_1^0$ )  $Na_2O, 2TiO_2, 3SiO_2$ . — Darst. wie  $\alpha_2^0$ ). — Gef. 16.14%  $Na_2O$ , 40.00  $TiO_2$  (ber. 15.28, 40.39). [Weitere Angaben im Original.] P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 90, (1880) 868; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] 9, (1880) 401). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 228).]

$\alpha_2^0$ ).  $2Na_2O, 5TiO_2, 4SiO_2$ . — Man läßt bei Dunkelrotglut 2 Aeq.  $SiO_2$  auf 1 Aeq. Natriumwolframat, das vorher mit den Elementen von 1 Aeq. Natriumtitanat auf lebhaftes Rotglut erhitzt worden ist, einwirken. — Gef. 16.09%  $Na_2O$ , 52.08  $TiO_2$  (ber. 16.03, 52.97). [Näheres im Original.] P. HAUTEFEUILLE.

$\beta$ ) *Natriumbaryumtitanylsilikat*. *Leukosphe nit*.  $Na_4Ba(TiO)_2(Si_2O_5)_5$  [nicht  $TiO_2$  wie auf S. 309 steht]. — Zum letzten Absatz von S. 309. — Weiß, oft mit blaugrauem Ton; klar, wenn sprunghfrei, sonst etwas opak. Glasglanz, auf b und n auch Perlmutterglanz. Optische Achsenebene beinahe parallel dem dritten Pinakoid. Optisch negativ.  $2V_a = 79^{\circ}26'$  rot,  $77^{\circ}4'$  gelb,  $75^{\circ}18'$  grün. Dispersion ziemlich beträchtlich,  $\rho > v$ . G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* 24, (1899) 137; *Z. Kryst.* 34, (1901) 673). [So lies auch die Literaturangabe auf S. 309, letzte Zeile.]

$\gamma$ ) *Calciumsilikotitanate bzw. -titansilikate*. — *Titanit oder Sphen*.  $CaTiSiO_5$ . — Zu S. 310, Z. 3 v. o. — Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.4271:1:0.6576$ ,  $\beta = 94^{\circ}37\frac{1}{2}'$ . Am häufigsten {001},  $\{\bar{1}02\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}23\}$ . Deutlich spaltbar nach {011}. Sehr starke positive Doppelbrechung. HESSENBERG bei P. GROTH (a. a. O., 257). [Andere optische Eigenschaften a. a. O.] [S. a. P. VON SUSTSCHINSKY (*Z. Kryst.* 38, (1904) 266).]

Zu S. 310, Z. 6 v. o. — *Künstliche Darstellung*. — 1. Man erhitzt 3 T.  $SiO_2$  und 4 T.  $TiO_2$ , mit geschm.  $CaCl_2$  überschichtet, in einem Platintiegel etwa eine Stunde auf hohe Temp. und löst die Schmelze in mit etwas HCl versetztem W. [Einfluß verschiedener Umstände auf die Kristallisation im Original.] — Gef. 27.9 bzw. 27.8%  $CaO$ , 42.0 bzw. 41.3  $TiO_2$ , 30.1 bzw. 30.9  $SiO_2$  (ber. 28.29, 41.41, 30.30). P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 59, (1864) 698; *Ann. Chim. Phys.* [4] 4, (1865) 154). — 2. (Im Gemisch mit andern Substanzen.) Durch fünfstündiges Erhitzen eines innigen Gemenges von 10 T. Eisentitanat (mit 35% bis 40%  $TiO_2$ ), 10 T.  $CaS$ , 8 T.  $SiO_2$ , 2 T. Kohle auf nahe 1200° und langsames Abkühlen. — Rötlichbraune durchsichtige glänzende monokline Prismen, [Kristallographische Angaben im Original.] Härte 5. D. 3.4. — Gef. 27.14%  $CaO$ , 40.00  $TiO_2$ , 32.10  $SiO_2$ , Spuren Fe, Summe 99.24. L. MICHEL (*Compt. rend.* 115, (1892) 830; *Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 254). — 3. Man schm. gleiche Aeq.  $CaO, SiO_2$  und  $TiO_2$ . L. BOURGEOIS (*Reprod. par voie ignée d'un certain nombre d'espèces minér. appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates*, Paris 1883, Thèse 500, 42). — 4. Man schüttet ein inniges Gemenge von 1 Mol.  $CaCO_3$  (in Form von Kreide), 1 Mol.  $SiO_2$  (gemahlene und gebrannte Quarz) und 1 Mol.  $TiO_2$  (als fein gemahlene norwegische Rutil) in einen glühenden Thontiegel, erhitzt im Glasofen auf etwa 1350° (Segerkegel 12) und nimmt sofort nach dem Schmelzen (weil sonst die Tiegelwände zerfressen werden) aus dem Ofen. Die gelblichgraue oder bräunliche nicht homogene

M. enthält die Verb. in Kristallen. E. VAN DER BELLEN (*Kristallin. Glasur, Petersburg 1903*) bei P. VON SUSTSCHINSKY (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 267). — Honiggelbe 2 bis 3 mm große Nadeln, zuweilen sternförmig. Prismenwinkel  $66^{\circ}25'$ . Positive Doppelbrechung. U. Mk. schwach pleochroitisch (blau-bräunlich bis farblos). Starke Dispersion,  $\rho > \nu$ . SUSTSCHINSKY.

Auf S. 310 lies im letzten Absatz:

D. *Silicium, Titan und Aluminium.* a) *Aluminiumtitanasilicide.* — Nun folgt der letzte Absatz auf S. 310, dann:

b) *Natriumaluminiumtitanosilikate.*  $\alpha$ )  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, 2\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Die Schmelze  $6\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{B}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, 2\text{SiO}_2$  wird [vgl. bei den künstlichen Zeolithen (S. 1314)] mit W. ausgelaugt. Ausbeute 77.6%. — Kleine weiße Lamellen. Vom  $\text{Na}_2\text{O}$  lassen sich 35.5% gegen CaO austauschen. SINGER (*Dissert.*, 52).

$\beta$ )  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2, 5.3\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Schmelze  $6\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{B}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2$ . Ausbeute 73.5%. — Hellgelbliche außerordentlich kleine flimmernde Schuppen. Austauschfähigkeit 46.8%. SINGER (*Dissert.*, 51).

$\gamma$ )  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{TiO}_2, \text{SiO}_2, 3.6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Schmelze  $6\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{B}_2\text{O}_3, 2\text{TiO}_2, \text{SiO}_2$ . Ausbeute 52.9%. — Weiße sehr kleine Schuppen. Austauschfähigkeit 41.8%. SINGER (*Dissert.*, 53).

	$\alpha$ )	SINGER	$\beta$ )	SINGER	$\gamma$ )	SINGER
$\text{Na}_2\text{O}$	14.20	14.22	15.52	15.42	13.80	13.51
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23.36	22.79	25.51	25.73	22.71	22.36
$\text{TiO}_2$	18.30	17.91	20.01	20.02	35.63	35.08
$\text{SiO}_2$	27.66	28.12	15.10	15.31	13.43	14.10
$\text{H}_2\text{O}$	16.48	16.88	23.86	23.31	14.43	14.63
	100.00	99.72	100.00	99.79	100.00	99.68

c) *Schwefelhaltiges Natriumaluminiumtitanosilikat. Titanultramarin.* — Der hellgelbliche Zeolith  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2, 5.3\text{H}_2\text{O}$  [vgl. oben] gibt bei Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  ein sehr intensiv tief dunkel blaugrünes Prod., mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ein etwas heller und grüner gefärbtes, beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  ein dunkel blattgrünes mit einem leisen Stich ins Blaue. SCHLES. LABOR. FÜR TONIND. FELIX SINGER (*D. R.-P.* 221344 (1909); *C.-B.* 1910 I, 1857); F. SINGER (*Dissert.*, 65).

Gustav Haas, A. J. Kieser und Th. Arendt.

## CHROM.

**B. Vorkommen.** *a)* In Chrommineralien. — Gleich hier hinter ist auf S. 311, Z. 2 v. u. einzufügen. — Verschiedene Lagerstätten von Chromerzen: *Min. World* 1911, 883.

Zu S. 312, vor Z. 3 v. u. — *Chromitit*, ein neues Mineral aus Serbien, in hellen harten glänzenden Kristallen hat die Zus.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$ . M. Z. JERRITSCHITSCH (*Monatsh.* 30, 39; *C.-B.* 1909 I, 905).

Zum vierten Absatz auf S. 313. — *Epidot* bei Tawmaff mit etwas Chromeisenstein: *Tawmaffit*. Tiefgrün, starker Pleochroismus,  $\alpha$  bis  $\gamma$  smaragdgrün,  $\beta$  hellgelb. Gef. 25.35%  $\text{CaO}$ , 12.83  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.16  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 9.93  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 37.92  $\text{SiO}_2$ , 2.38  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.57. A. W. G. BLEECK (*Records Geol. Surv. India* 36, 254; *Z. Kryst.* 48, 681; *C.-B.* 1911 I, 919).

Zu S. 313, Anfang des letzten Absatzes. — Chrom als Mineralpigment. HERMANN (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 369; *C.-B.* 1909 I, 311).

Zum letzten Absatz auf S. 313 und zum ersten auf S. 314. — *Sapphire* aus Australien, Birma und Montana enthalten kein Chrom. A. VERNEUL (*Compt. rend.* 151, (1910) 1063; *C.-B.* 1911 I, 422). — Cr im *Talk* und in dem serizitischen Nebengestein auf den Erzlagerstätten der Ostalpen. K. A. REDLICH (*Z. prakt. Geol.* 19, 126; *C.-B.* 1911 I, 1319).

Zum dritten Absatz auf S. 314. — In einem Aluminiumphosphat von Vashegy im Comitate Gömör (Ungarn) 0.73%. K. ZIMANYI (*Math. naturw. Ber. Ungarn* 25, (1910) 241; *N. Jahrb. Miner.* 1910 II, 193; *C.-B.* 1911 II, 253).

*b)* In Pflanzen- und Tierreich. — Zum vierten Absatz auf S. 314. — In der Frucht einer Rose. L. GOULDIN (*Chem. N.* 100, 130; *C.-B.* 1909 II, 1258).

*Auf S. 314 ist hinter den fünften Absatz einzufügen:*

*δ)* Meteorisches Vorkommen von Cr. — Meteorische Chromite. W. TASSIN (*Proc. U. St. National Museum* 34, 685; *N. Jahrb. Miner.* 1909 I, 360; *C.-B.* 1909 II, 1895). [S. a. ds. Handb. V, 1, 185.]

### C. Verarbeitung von Chromeisenstein oder Chromioxyd (Abfallprodukt anderer Fabrikationszweige) auf Chromate. I. Durch Aufschließen im Schmelzfluß.

*a)* Aus Chromeisenstein. *δ)* Aufschluß ohne Zuschlag. — Zum vorletzten Absatz auf S. 315. — Verschmelzen von Chromeisenstein im Schachtofen mit sauerstoffreichem Wind. MONNARTZ (*Metall.* 6, 160; *C.-B.* 1909 I, 1515).

II. Durch wäßrige Oxydation. *b)* Aus Chromoxyd usw. 1. Auf rein chemischem Wege. — Zu S. 316, Schluß des vorletzten Absatzes. — Durch  $\text{PbO}_2$ . Wird eine Chromalaun-Lsg., die in Bezug auf freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n. sauer ist, mit  $\text{PbO}_2$  (frei von  $\text{PbO}$ ) bei Zimmertemp. anhaltend durchgeschüttelt, so entsteht  $\text{CrO}_3$  in folgender Ausbeute (% des angewendeten Chromalauns):

nach	2	4	6	10	18	28 $\frac{1}{2}$	39 $\frac{1}{2}$	49 $\frac{1}{2}$	95	100	142 $\frac{1}{2}$	160	204 $\frac{3}{4}$	Stunden
% $\text{CrO}_3$	19.5	22.7	30.5	39.5	51.5	62.2	75.0	80.0	87.8	88.8	91.3	92.1	93.6	

M. SOLLER (*Dissert., Zürich (Halle)* 1905). E. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 863).

2. *Auf elektrochemischem Wege.* — Zu S. 317, Z. 2 v. o. — Die prompte B. von  $\text{CrO}_3$  an  $\text{PbO}_2$ -Anoden (in n. schwefelsaurer Lsg. von Chromalaun) ist einer katalytischen Wrkg. des  $\text{PbO}_2$ , nicht einer hohen Überspannung zuzuschreiben. An glattem Pt bildet sich praktisch kein  $\text{CrO}_3$ . Die Rk. wird durch die geringsten Spuren eines gelösten Bleisalzes (z. B. durch geringen Gehalt des Chromalauns an Pb) außerordentlich begünstigt. Die Oxydation an platinierterm Pt hat etwa  $\frac{1}{3}$  des Umfangs der an  $\text{PbO}_2$ . SOLLER; E. MÜLLER u. SOLLER. An Anoden aus Pt erhält man kaum den zehnten Teil der Stromausbeute von der an Blei, REGELSBERGER (*Z. Elektrochem.* **6**, (1898) 308); leicht 70%, ELBS (*Z. Elektrochem.* **6**, (1898) 388); wenn der Chromalaun bleihaltig ist. SOLLER; MÜLLER u. SOLLER. Bei starker Schicht von  $\text{PbO}_2$  ist die Oxydation im Anfange größer als bei dünner.  $\text{MnO}_2$  gibt nur etwa halb so große Ausbeuten an  $\text{CrO}_3$  wie  $\text{PbO}_2$ . Am günstigsten sind niedrigere Stromdichten (z. B. 1.5 Amp. bei 230 qcm Anodenfläche; ein annähernd ebenso gutes Ergebnis liefern 3 Amp.) [schon von LEVI u. AGENO erkannt]; saure Lsgg. mit 375 g Chromalaun in 1 l (3 n. in Bezug auf die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  des Chromalauns, dessen Lsg. eine der Menge des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entsprechende Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält; verdünntere und konzentriertere liefern schlechtere Ergebnisse); erhöhte Temp. : die Ausbeute ist um etwa 10% bei 55° bis 60° gegen 13° bis 15° besser). Die Ausbeute nimmt mit fortschreitendem Vers. ab (z. B. in den ersten 150 Min. rund 82%, nach 300 Min. 73%, nach 360 Min. 64.5%). Bei der violetten Modifikation des Chromalauns ist die Stromausbeute anfangs (z. B. über 30 Minuten lang) schlechter als bei der grünen; bei  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. längere Zeit besser als bei Chromalaun-Lsg. (bei ersterer z. B. nach 30 und 180 Minuten 97 und 74%, bei letzterer 82 und 71%). FR. SCHMIEDT (*Beiträge zur elektrolyt. Oxydation des Cr*, Dissert., Berlin [Technische Hochschule] 1909). Die Oxydation wird begünstigt durch  $\text{Fl}^-$ -Ionen, F. W. SKIRROW (*Z. anorg. Chem.* **33**, 25; *C.-B.* 1903 I, 70), (so steigt in saurer Lsg. bei 50° bis 60° die Ausbeute an  $\text{CrO}_3$  von Null durch  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{HFl}$  an glatten Platinelektroden auf etwa 50%, an platiniertern auf 75% bis 80%), M. G. LEVI u. F. AGENO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 549; *C.-B.* 1907 I, 213), (z. B. wird die Ausbeute an  $\text{PbO}_2$ -Anoden von 82% nach 30 Minuten und die von 71% nach 180 Minuten gesteigert durch Zusatz von 0.1% KFl auf 93 und 74, durch 1% KFl auf 93 und 86), FR. SCHMIEDT; durch  $\text{Cl}^-$ -Ionen, LEVI u. AGENO, E. MÜLLER u. SOLLER [die Vers. von FR. SCHMIEDT mit 1% KCl sprechen dagegen; ähnlich verhält sich KJ]; durch (CN)<sup>-</sup>-Ionen, manche Oxydationsmittel, einzelne Verbh. des P und B,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ , Natriummolybdat, Natriumvanadat,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , nicht zu kleine Mengen  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ , ferner  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . FR. SCHMIEDT. 1% KCN bringt die obigen Ausbeuten auf 91% und 81%, 1%  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  auf 89 und 77; 2%  $\text{HNO}_3$  auf 89 und 79, 1%  $\text{KClO}_3$  auf 86 und 78;  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ist nur nach längerer Dauer der Elektrolyse von Einfluß,  $\text{KMnO}_4$  kaum; 1%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhöht auf 98% und 83%, 0.1% auf 89 und 75, 1%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  auf 90 und 74, 1%  $\text{NaPO}_3$  auf 93 und 78, 1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nicht; 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  auf 88 (unter Ansteigen auf 90) und 82, 0.1% weniger, 1%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  auf 88 und 73;  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  erhöht nur anfangs: nach 30 Minuten auf 90, nach 90 Minuten auf 83; Natriummolybdat durchgängig, nach 30 und nach 180 Minuten auf 88 und 81, Natriumvanadat auf 90 und 78,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf 85 und 74; 1%  $\text{FeSO}_4$  auf 93 und 74 (0.1% nicht), 1%  $\text{CuSO}_4$  auf 90 und 72, 1%  $\text{CoSO}_4$  und 1% Alaun nicht; 0.1%  $\text{CrO}_3$  auf 92 und 74, 1%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  auf 92 und 80, 0.1% auf 85 und 77, 1%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf 92 und 76, 0.5% auf 85 und 77;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  nicht. SCHMIEDT. — Das Diaphragma läßt sich durch geeignete Konstruktion des Apparats [Einzelheiten a. a. O., S. 46] vermeiden. FR. SCHMIEDT. Oder man setzt Alkalisulfate oder -acetate allein oder im Gemenge zu. Dann wird die Reduktion des  $\text{CrO}_3$  durch den kathodischen H vermieden, weil das Kathodenpotential erniedrigt wird, und weil wesentlich Dichromat entsteht, da dieses mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit Essigsäure sich erst in der Wärme umsetzt. Es muß so viel Essigsäure vorhanden sein, daß die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht die zur Zers. des Dichromats erforderliche Konz. erlangt. Der frische Elektrolyt enthält zweckmäßig an wasserhaltigen Salzen 400 g/l  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , 150 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 150 g/l  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . CHEM. FABRIK BUCKAU (*D. R.-P.* 199248 (1906); *C.-B.* 1908 II, 118).

Zu S. 317, Z. 6 v. o. — Die Verff. von Darmstädter haben geringeren Wert als der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 290; *Die Darst. des Cr und seiner Verbb. mit Hilfe des elektr. Stromes, Halle 1902*, 108).

**D. Darstellung des Metalls.** a) *Aus Chromoxyd.* — Zu S. 318, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Die Einw. von Kohle auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Näheres S. 1328] beginnt bei  $1180^\circ$  bis  $1195^\circ$ ; die Reduktion ist nicht quantitativ. H. C. GREENWOOD (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1488).

Zu S. 318, Z. 3 v. u. — Durch Reduktion mit Ca-Dampf im Eisenschiffchen in der Leere [Apparat s. S. 1207]. Man erhitzt mit verd.  $\text{HNO}_3$  bis zum beginnenden Sieden, saugt ab, wäscht tüchtig mit W. und später mit A. und trocknet bei  $100^\circ$ . Aus Porzellan und Glas wird Si aufgenommen. Das Prod. enthält 95.0 (92.8, 94.7)% Cr, 4.6 (6.6, 3.8) Ca, -(0.9,-) Fe. Waschen mit W. allein entfernt noch weniger Ca; es wird wohl durch kleine Mengen Si festgehalten. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 3 At. Ca (feine Spähne) im einseitig geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das am offenen Ende zu einer Kapillaren ausgezogen, evakuiert und dann zugeschmolzen ist, mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, so bekommt man unter explosionsartiger Reduktion und bedeutender Erwärmung eine schwarze gesinterte M., die bei geringeren Substanzmengen (höchstens 2 g) nichtkristallinisch, bei größeren (bis zu 4 g) kristallinisch ist. Sie enthält viel  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und andere Verunreinigungen. Durch Arbeiten in H<sub>2</sub> mit überschüssigem Ca oder durch nochmaliges Erhitzen mit Ca läßt sich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nicht entfernen. A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel 1907*, 7). — Man entzündet ein Gemenge von 2 Mol.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit 3 At. Ca und 2 At. Al durch eine Zündkirsche, am besten in einem mit  $\text{CaF}_2$  oder ähnlichen Prodd. ausgekleideten Blechgefäß. Die Rk. verläuft ruhig, ohne Spritzen, und gibt einen guten König. Ausbeute 74.3%. W. PRANDTL u. B. BLEYER (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 223). — Durch Si bei der Temp. des elektrischen Ofens. Man gibt das Gemisch von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Si zu dem in einem elektrischen Ofen geschm. (überhitzten) Gemenge von CaO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Prod. enthielt 7.42 (5.72)% Fe, 1.06 (1.62) C, 8.6 (6.9) Silicium. B. NEUMANN (*St. u. Eisen* 28, 356; *Z. Elektrochem.* 14, 169; *C.-B.* 1908 I, 1501, 1669).

b) *Aus Chromat.* — Zu S. 319, Ende von Abschnitt b). — 4. Aus Ammoniumchromat durch H<sub>2</sub>, der mit N verd. ist, wie bei Ti [S. 1207]. J. SCHILLING.

f) *Auf elektrolytischem Wege.* — Zu S. 320, Z. 3 v. u. — Die Ergebnisse von FERÉE konnten bestätigt werden. Wird der Überzug stärker als 3 bis 4 mm, so wird er gräulich und beginnt abzublättern. J. VOISIN (*Rev. Mét.* 7, (1910) 1137).

Zu S. 321, Z. 4 v. o. — Unter Zusatz von  $\text{KHSO}_4$  gibt eine violette Chromalaun-Lsg. mit  $D_{\text{qdm}} = 2$  bis 20 Amp. (4 bis 12 Volt) keine Abscheidung von Cr, ebenso wenig in neutraler und alkal. Lsg.; eine grüne liefert mit 18 Amp. einen geringen gräulichen Nd., der l. in HCl ist. VOISIN.

Zu S. 322, Ende des zweiten Abschnitts. — Reine Chromsäure verhält sich bei der Elektrolyse wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : die Zus. des Elektrolyten bleibt konstant, und es entwickeln sich 2 Vol. H<sub>2</sub> und 1 Vol. O<sub>2</sub>. Bei gewöhnlicher Chromsäure ist 260 g in 1 l die geeignetste Konz. Auf 30 qcm Fläche lassen sich mit  $D_{\text{qdm}} = 40$  Amp. in einer Stunde nur 0.250 g weißes und haftendes Metall abscheiden. Die hohe Stromdichte, die für die Fällung des Cr überhaupt notwendig ist, muß für jede Chromsalz-Lsg. in ganz bestimmten Grenzen gehalten werden, wenn man brauchbare Ndd. erhalten will. Die Benutzung von Cr-Anoden ist zu empfehlen, bei Chromosalz als Elektrolyt unerläßlich. Im elektrischen Ofen gewonnenes Cr zerfällt schneller als aluminothermisch dargestelltes wegen des Gehalts an Carbid. Der Nd. aus Kaliumchromchlorid-Lsg. wird bei sehr kleinen Änderungen der Stromstärke leicht gräulich. Bei Ggw. von 5 bis 6 g Borsäure in 1 l wird er ( $D_{\text{qdm}} = 40$  Amp.) weißer und glänzender. Eine gesättigte Lsg. von Chromhydroxyd in HFl scheidet bei  $D_{\text{qdm}} = 2$  bis 20 Amp. (12 Volt) kein Cr ab; die Kathode bedeckt sich mit einem ziemlich reichlichen grünen Nd., der  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [s. S. 1329 oben] zu sein scheint. Mit Chromosulfat-Lsg. kann man sehr fest haftende weiße Überzüge mit 70% mittlerer Ausbeute

erhalten, wenn die Lsg. durchaus neutral ist, Cr als Anode verwendet und in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre gearbeitet wird. Man läßt durch den Stopfen eines gut verschlossenen 6 l-Gefäßes eine Kohlenkathode in der Mitte, einen Draht, an dem um die Kathode herum Blöcke aus Cr aufgehängt sind, und zwei Hahnrohre gehen, verdrängt, nachdem verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Gefäß gebracht ist, die Luft durch CO<sub>2</sub>, führt durch die eine Röhre einen geringen Überschuß an Chromoacetat zu und leitet durch die andere weiter CO<sub>2</sub> ein.  $D_{\text{qdm}} = 7.5$  Amp.; 10 Volt. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird der Überzug körnig, und kann sich ein Nd. von Chromoacetat bilden, der das Metall sehr verändert. VOISIN. — Wird im Bade das Verhältnis CrO<sub>3</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2:1 oder 1:1 gehalten, so erzielt man beliebig dicke Ndd., die viel härter als Stahl, sehr elastisch und von schöner Farbe sind. F. SALZER (*D. R.-P.* 221472 (1907); *C.-B.* 1910 I, 1820). Die Wirksamkeit des Bades wird durch Zusatz eines einfachen Chromsalzes (wie Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>) erhöht. F. SALZER (*D. R.-P.* 225769 (1909); *C.-B.* 1910 II, 1175). — Lsgg. der direkten Salze (wie CrCl<sub>3</sub>) in Aceton geben durch Elektrolyse dauerhafte Überzüge auf der Kathode (z. B. Pt, Ni). WOLFRAM-LAMPEN-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* 1911 II, 410).

Auf S. 322 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

g) *Auf elektrothermischem Wege.* — [S. a. unter D, a) auf S. 318 und 319.] — Darst. von reinem Cr aus seinen eisenhaltigen Verbb. oder Legierungen durch Erhitzen mit einem Erdalkali- oder Erdsilikat oder deren Bestandteilen oder C in Ggw. von CaO oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im elektrischen Ofen auf sehr hohe Temp. E. VIEL (*D. R.-P.* 205789 (1907); *C.-B.* 1909 I, 1065). Aus Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und C im elektrischen Flammenbogen. Man löst 1 kg Chromhydroxyd in einem geringen Überschuß von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verdampft nach Zugabe von 1 kg gemahlener Retortenkohle zur Trockne, glüht in einer eisernen Schale gelinde und pulvert die himsteinartige M. Sie fritt im elektrischen Ofen unter Entweichen von SO<sub>2</sub> und ist selbst in 2 Stunden nicht recht in Fluß zu bringen. Die durch die M. verstreuten Kugeln enthalten 96.8% Chrom, daneben Kohle. E. KUNHEIM (*Über die Einw. des Lichtbogens auf Gemische von Sulfaten mit Kohle, Dissert., Berlin 1900, 39*).

**E. Physikalische Eigenschaften.** a) *Farbe, Aggregatzustand.* — Zu S. 323, Ende des ersten Absatzes. — Durch Ca-Dampf reduziertes ist ein schön graues feines Pulver. BURGER.

b) *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 323, Ende von Abschnitt b). — D. eines Cr mit mehr als 20%<sub>00</sub> Fe 6.8. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 1044).

c) *Schmelzpunkt, Flüchtigkeit.* — Zu S. 323, Z. 3 v. u. im Abschnitt c). — Schmp. eines Cr mit mehr als 20%<sub>00</sub> Fe 1515°. HONDA.

e) *Magnetische Eigenschaften.* — Zu S. 323, Z. 3 v. u. — Cr mit mehr als 20%<sub>00</sub> Fe hat die magnetische Suszeptibilität 3.75. Sie bleibt bis 400° fast konstant und nimmt dann mit steigender Temp. etwas zu. HONDA. Bei der Temp. des festen H (14° abs.) bleiben (entgegen dem Gesetz von CURIE) die magnetischen Eigenschaften äußerst schwach. WEISS u. KAMERLINGH ONNES (*Compt. rend.* 150, 687; *C.-B.* 1910 I, 1863).

f) *Spezifische Wärme.* — Zu S. 324, Ende von Abschnitt f). — Wahre spez. Wärme bei 0°: 0.1044; Atomwärme 5.44. SCHIMPF (*Z. physik. Chem.* 71, 257; *C.-B.* 1910 I, 1211). Spez. Wärme 0.0794; Atomwärme 4.14. TH. W. RICHARDS u. F. G. JACKSON (*Z. physik. Chem.* 70, II. Arrheniusfestband 414; *C.-B.* 1910 I, 1328).

g) *Optisches.* — Zu S. 324, Z. 6 von Abschnitt g). — Brechungsindex:  $n = 2.97$ . Absorptionskoeffizient:  $nk_2 = 4.85$ . Reflexionsvermögen:  $R = 69.7\%$ . WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* 12, 105; *C.-B.* 1910 I, 1098). Reflexionsvermögen für Licht der Wellenlängen 0.4 bis 12.0  $\mu$ : W. W. COBLENTZ (*J. Franklin Instit.* 170, 169; *C.-B.* 1910 II, 1359). Messungen an Cr-Spiegeln über Dispersion und Absorption für das sichtbare und das unsichtbare Spektrum: Vs. FRÉDERICKSZ (*Ann. Phys.* [4] 34, 780; *C.-B.* 1911 I, 1626).

Zu S. 324, Z. 8 v. u. — In allen Lichtquellen bleibt auch bei starker Verd. das Grenzstrahlentriplet 3605.5, 3593.6, 3578.8. A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **144**, 1101; *C.-B.* **1907** II, 280). Beschaffenheit der Spektrallinien: JANICKI (*Ann. Phys.* [4] **29**, 833; *C.-B.* **1909** II, 961). Das Funkenspektrum hat im roten und gelben Teile zahlreiche feine, ziemlich schwache, zumeist scharfe Linien. Eine sehr breite, ziemlich lichtstarke, verbreiterte Linie ist  $\lambda = 6159$ , die nach Rot zu unscharf ist. Gegen Grün treten hellere Linien auf; die kräftige Gruppe beginnt im Gelbgrün. Die wichtigsten Linien finden sich sämtlich im Bogenspektrum wieder. Bei reichlicher Belichtung ist das Spektrum im gelben bis blauen Teil reicher an Linien als das des Fe. Intensivste Linien im sichtbaren Bezirke, mit  $i = 30$ :  $\lambda = 5204.70$ ,  $5206.23$ ,  $5208.61$ ,  $5328.50$ ; mit  $i = 20$ :  $4588.38$ ,  $5298.46$ ,  $5345.98$ ,  $5348.51$ ,  $5410.00$ . J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] **118**, (1909) 1082). Linien des Funkenspektrums in geschm. Alkalisalzen (besonders  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) [s. = stark, ss. = sehr stark, v. = gut hervortretend, zv. = ziemlich gut hervortretend, si. = ziemlich gut sichtbar]:  $5410$  (s.),  $5349$  (v.),  $5346$  (v.),  $5298$  und  $5297$  (zv.), grünes Triplet  $\alpha$ :  $5209$  (ss.),  $5206$  (s.),  $5205$  (s);  $4830$  (v.),  $4352$  (si.),  $4345$  (si.),  $4339$  (si.), blaues Triplet  $\beta$ :  $4290$  (s.),  $4275$  (s.),  $4255$  (s.).  $\alpha$  und  $\beta$  haben Bedeutung für die Analyse. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, (1898) 110). Funkenentladungen (mit Leidener Flasche) zwischen Cr-Elektroden unter Fll. (besonders W.) geben ein schwaches kontinuierliches Spektrum. H. KONEN u. H. FINGER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 166). Funkenspektrum: FINGER (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, 369; *Z. wiss. Phot.* **7**, 329; *C.-B.* **1909** II, 1718). Emissionslinien im Funken: DUFOUR (*Compt. rend.* **148**, 1594; *C.-B.* **1909** II, 333). Dissymmetrisches Triplet bei der Unters. der Linie  $\lambda = 5247.56$ . DUFOUR (*Compt. rend.* **150**, 614; *Rad.* **7**, 74; *C.-B.* **1910** I, 1772, 1950). — Das Bogenspektrum des Cr zeigt außer dem Linienspektrum noch breite Banden mit gegen Violett scharfen, gegen Rot abgeschattierten Kanten. Im kleinen Bogen zwischen Cu-Elektroden treten die Hauptbanden mit den Bandenköpfen  $\lambda = 5564.7$ ,  $5794.9$ ,  $6052.1$ ,  $6394.7$ ,  $6772.5$  auf, die wieder jede aus Nebenbanden mit schwächeren Bandenköpfen zusammengesetzt erscheinen. Wahrscheinlich liegt hier ein Bandenspektrum des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vor. Dasselbe Spektrum wird beobachtet beim Verdampfen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im elektrischen Flammenbogen, bei der niedrigen Temp. des mit Chromylchlorid gesättigten H, der beim Verbrennen an der Luft unter HCl-Entw. und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Rauch dieses Bandenspektrum nebst wenig Cr-Linien aussendet, und beim Verbrennen eines Zündsatzes von Mg-Pulver mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] **119**, 539; *C.-B.* **1910** II, 1274). Roter Teil des Bogenspektrums; STÜTING (*Z. wiss. Phot.* **7**, 73; *C.-B.* **1909** I, 1464). — Über den Zeeman-Effekt vgl. die Tabellen bei W. MILLER (*Dissert., Göttingen; Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 105).

**F. Chemisches Verhalten.** a) *Allgemeine Angaben über das nach verschiedenen Methoden erhaltene Metall.* — Zu S. 326, Ende des ersten Absatzes. — Durch Ca-Dampf reduziertes ändert beim Glühen im Tiegel sein Gewicht nicht wesentlich. Glatt l. in w.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl unter heftiger Entw. von H. Gehalt an Si verlangsamt die Lsg. sehr. BURGER. — Über Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Cr siehe bei  $\text{Cr}_3\text{N}_2$ .

*Auf S. 326 hinter dem ersten Absatz lies:*

b) *Spezielles chemisches Verhalten.*  $\alpha$ ) *Gegen Gase.* — Wird durch CO bei  $1000^\circ$  in ein Gemisch von Kohle und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verwandelt. G. CHARPY (*Compt. rend.* **148**, 560; *C.-B.* **1909** I, 1226).

$\beta$ ) *Spezielles über das Verhalten des Chroms gegen Säuren.* — Zu S. 326. Schluß von Abschnitt b). — Die Darst. von  $\text{CrSO}_4$  durch Lösen von Cr in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert keine befriedigenden Ergebnisse. J. VOISIN (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1146). Trichloressigsäure in der Lsg. in Nitrobenzol wirkt nicht ein. J. H. MATHEWS (*J. Phys. Chem.* **9**, (1905) 659).

Auf S. 326 ist vor den letzten Absatz einzufügen:

γ) *Spezielles über das Verhalten des Chroms gegen Perverbindungen.* — Bei der Einw. von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  auf reines krist. Cr wird kein Perchromat gebildet. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670). L. in  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. als  $\text{CrO}_3$  unter schneller Rk. und langsamer Gasentw.; l. in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. unter langsamer Reaktion. LEVI, MIGLIORINI u. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital.* **38** I, 583; *C.-B.* **1908** II, 482).

c) *Passivität.* — Zu S. 330, Z. 12 v. u. im zweiten Absatz. — Vergleich der Gasbeladungstheorie mit anderen: C. FREDENHAGEN (*Z. physik. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1908** II, 662).

Auf S. 330 ist hinter den zweiten Absatz einzufügen:

**F.<sup>1</sup> Kolloides Chrom.** — Überführung in den kolloiden Zustand wie bei Titan [S. 1210]. Peptisation des koagulierten Kolloids und Verwendung des Prod. wie bei Wolfram.

**G. Atomgewicht.** — Zu S. 330, Z. 1 des letzten Absatzes. — Wert für 1912: 52.0 auf Grund der Analysen von Silberchromat von BAXTER, MÜLLER und HINES, die 52.008, und der Analysen von Silberdichromat von BAXTER und JESSE (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 529, 541; *Z. anorg. Chem.* **62**, 313, 331; *C.-B.* **1909** II, 108, 109), die ebenfalls 52.008 fanden. *Internat. Atomgewichtskommission.*

**H. Allgemeines über die Verbindungen des Chroms.** a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Zu S. 331, Z. 3 v. u. — Über fünfwertiges Cr vgl. a. die Verbb. des  $\text{CrOCl}_3$  mit Pyridin, Chinolin,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$  und die des  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_4$  mit Pyridin und Chinolin. — Cr geht anodisch stets mit mehreren Wertigkeitsstufen in Lsg., auf deren Mengenverhältnis die Stromstärke ohne Einfluß ist; Temp.-Erhöhung begünstigt die niedere Oxydationsstufe. H. KUESSNER (*Z. Elektrochem.* **16**, 754; *C.-B.* **1910** II, 1283). — Stellung im periodischen System. E. BAUR (*Z. physik. Chem.* **76**, 569; *C.-B.* **1911** I, 1775).

b) *Spektrum.* — Zu S. 331, Z. 2 v. u. — Beziehungen zwischen Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet bei einigen Chromsalz-Lsgg. und Konstitution. BYK u. JAFFE (*Z. physik. Chem.* **68**, (1909) 323; *C.-B.* **1910** I, 902). — Absorptionsspektren von Chromsalzen in Lsg.; Wrkg. der Temp. JONES u. STRONG (*Am. Chem. J.* **43**, 97; *C.-B.* **1910** I, 2058).

c) *Magnetische Eigenschaften, Bildungswärmen, Beziehungen zu Verbb. verwandter Elemente und Ähnliches.* — Zu S. 332, vor „Bildungswärme.“ — Magnetische Empfindlichkeit von Lsgg. mit 5,2 g Cr in 1 l: violetter Alaun  $-1,1$ , grüner komplexer Alaun  $-1,25$ ,  $\text{CrO}_3$   $-7,5$ , sämtlich  $\times 10^{-7}$  (bezogen auf die der Luftleere = 0, des W. =  $-7,5 \times 10^{-7}$ ), PASCAL (*Compt. rend.* **147**, 242; *C.-B.* **1908** II, 842); bezogen auf die Masseneinheit, für  $\text{CrCl}_3 + 44,3$  (molekular 7021,5),  $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 24,35$  (für beide Modifikationen), sämtlich  $\times 10^{-6}$ . E. FEYTIS (*Compt. rend.* **152**, 708; *C.-B.* **1911** I, 1276).

Auf S. 332 ist hinter Abschnitt c) einzufügen:

c<sup>1</sup>) *Chemisches Verhalten fester Verbindungen und Eigenschaften der Lösungen.* — Kontakt-Wrkg. beim  $\text{SO}_3$ -Kontaktprozeß. L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, 641; *C.-B.* **1908** II, 645). [S. a. S. 335 und ds. Handb. I, 1, 474.] — Capillarer Aufstieg von Cr-Salzen. ZD. H. SKRAUP, A. v. BIEHLER, R. LANG, E. PHILIPPI u. J. PRIGLINGER (*Monatsh.* **31**, (1910) 1067; *C.-B.* **1911** I, 451). — Diffusion von Chromsalzen in Gelatinegallerte. H. R. PROCTER und D. J. LAW (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 297; *C.-B.* **1909** I, 1451). — Die direkten Salze sind l. in verschiedenen stromleitenden organischen Mitteln, z. B. in Aceton reichlich unter Auftreten schöner Färbungen. WOLFRAM-LAMPEN-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* **1911** II, 410).

d) *Physiologische Wirkung.* — Zu S. 333, Z. 5 v. o. — [S. a. unter J, b) (S. 333 und Nachträge dazu) und unter (7.) im Abschnitt J, e) (S. 335 und Nachträge dazu).]

**J. Verwendung des Chroms und der Chromverbindungen.** a) *In der Metallurgie.* — Zu S. 333, Schluß des dritten Absatzes. — Ist Bestandteil einer sehr zähen und harten Al-Ag-Legierung für Kolben, Zylinderköpfe usw. R. ESNAULT-PELTERIE (*D. R.-P.* 230095 (1909); *C.-B.* **1911** I, 443).

*Auf S. 333 ist vor den letzten Absatz einzufügen:*

a<sup>1</sup>) *In der Thonindustrie.* — [Hierzu auch der Schlußsatz von Abschnitt a) auf S. 333.] — Chromeisenstein als feuerfestes Material. M. SIMONIS (*St. u. Eisen* 28, 334; *C.-B.* 1908 I, 1431). Einbinden von Cr-Erzen mit einer organische Stoffe enthaltenden Bindemasse zur Herst. hoch feuerfester Körper, gekennzeichnet durch Zusatz von CrO<sub>3</sub> zur Bindemasse. R. TRIPMACHER (*D. R.-P.* 230033 (1909); *C.-B.* 1911 I, 444). Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Herst. hydratwasserhaltiger Bindemittel mittels des Dämpfverfahrens. ZEMENTFABRIK STEINSCHAL MAX REICHE (*D. R.-P.* 205083 (1907); *C.-B.* 1909 I, 611). Einw. von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz auf Bleiglasur. F. KRAZE u. A. POPOW (*Sprechsaal* 44, 278; *C.-B.* 1911 II, 106).

b) *In der Mineralgerberei.* — Zum Schluß von S. 333. — Chromgerbverfahren. LEDERFABRIK HIRSCHBERG vorm. HEINRICH KNOCH u. Co. (*D. R.-P.* 201206 (1905); 229030 (1906); *C.-B.* 1911 I, 108). Einw. des Lichts in Chromgerbprozeß. B. KOHNSTEIN (*Chem.-Techn. Mitt. d. Vers.-Anst. an der Staatsgewerbeschule Wien* XVII; *Collegium* 1911, 291; *C.-B.* 1911 II, 1000). Unters. von Chromleder; auch in Bezug auf etwaige gesundheitliche Nachteile von Schuhen daraus. H. STRUNK (*Veröffentl. a. d. Gebiete des Militärsanitätswes.*, Heft 45; *Arbb. a. d. hyg.-chem. Untersuchungsstellen* 5, 53; *C.-B.* 1911 I, 1465).

c) *Für Beizen.* — Zu S. 334, Ende des ersten Absatzes. — Zur Verarbeitung und Verwertung farbstoffhaltiger Cr-Rückstände macht man sie mit konz. Säuren wasserlöslich und färbt die Farbstoffe unter Zusatz von Kohlenhydraten oder mehrwertigen Alkoholen im sauren, neutralen oder alkal. Bade aus. [Geeignete Farbstoffrückstände im Original.] J. HERTKORN (*D. R.-P.* 228294 (1910); *C.-B.* 1910 II, 1576). Chromhaltige Rückstände der Teer- und Pflanzenfarbstoffindustrie werden zur Gewinnung des Cr mit einer starken Mineral- oder organischen Säure (z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) behandelt. Der dadurch frei gewordene Farbstoff wird durch ein geeignetes Metallsalz, das sich gleichzeitig mit den gelösten Cr-Verbb. zu Chromalau oder Chrombeizen umsetzt, abgeschieden. J. HERTKORN (*D. R.-P.* 222639 (1908); *C.-B.* 1910 II, 258).

d) *Für Mineralfarbstoffe.* — Zu S. 334, Z. 12 v. u. — Elektrolytische Darst. von Chromgelb. M. PERKIN (*The Oil and Colour Trades J.* 39, 457; *Farben-Ztg.* 16, 1938; *C.-B.* 1911 II, 809).

e) *Anwendungen, die sich auf die Oxydationsfähigkeit von Chromverbindungen gründen.* — In diesen Abschnitt ist auf S. 335 unter den angegebenen Nummern einzufügen:

4. Chromalau zur Herst. von *Blitz- und Zeilichtpulvermischungen.* GEKA-WERKE, DR. G. KREBS (*D. R.-P.* 205499 (1904); *C.-B.* 1909 I, 610).

6. *In Chromsäureelementen.* — Bichromate in galvanischen Zweiflüssigkeitselementen mit Kohlendiaphragma. SCHLEENBÄCKER (*D. R.-P.* 214270 (1908); *C.-B.* 1909 II, 1099).

7. Als *Antiseptikum.* — Anwendung von Chromsalzen zur Bekämpfung der Pest. P. KOENIG (*Chem. Ztg.* 35, 205; *C.-B.* 1911 I, 998). CrO<sub>3</sub> in kolloider Form enthaltende Präparate werden dargestellt durch Reduktion von Dichromaten in Ggw. von Gummiarten (besonders von Gummi arabicum). Aus den so erhaltenen Lsgg. gewinnt man feste Prodd. durch Eindunsten oder Fällen mit indifferenten in W. l. Fällungsmitteln, wie Alkohol. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN A.-G. (*D. R.-P.* 227491 (1909); *C.-B.* 1910 II, 1420).

8. *In der Photographie.* — Man erhält bei der Tönung von AgBr-Abzügen mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und HCl grünliche Thöne. W. F. A. ERMEN u. CHAS. W. GAMBLE (*J. Soc. Chem. Ind.* 30, 657; *C.-B.* 1911 II, 402). Chromatgelatine in der Photographie. L. JACOBSON (*D. R.-P.* 213772 (1908); *C.-B.* 1909 II, 1399).

*Auf S. 335 lies unter f):*

f) *In der Beleuchtungstechnik.* — Dann ergänze zu S. 335. — Herst. von Glühfäden. WOLFRAM-LAMPEN A.-G. (*D. R.-P.* 200300 (1905); 209349 (1908); *C.-B.* 1908 II, 361; 1909 I, 1622). Über die Peptisation des koagulierten Kolloids von Cr zu diesem Zwecke vgl. bei Wolfram. Überführung in den kolloiden Zustand wie bei Titan [S. 1210]. — Durch einen geringen Zusatz von Chromcarbid zu einer Bogenlampenelektrode aus Titancarbid wird die Lebensdauer der Elektroden ohne Verringerung der Leuchtkraft vergrößert. ALLGEMEINE ELEKTRIZITÄTS-GESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 231231 (1910); *C.-B.* 1911 I, 697).

*Auf S. 335 ist hinter Abschnitt f) einzufügen:*

f<sup>1</sup>) *Für verschiedene technische Zwecke.* — Zur Herst. eines Imprägniermittels für Holz, Papier, Pappe u. dergl. behandelt man die wss. Lsgg. oder Emulsionen von CrO<sub>3</sub> mit so viel NH<sub>3</sub>, daß auch ein etwa sich bildender Nd. im Überschuß des NH<sub>3</sub> wieder gelöst wird. CHEM. FABRIK FLÖRSHEIM DR. H. NOERDLINGER (*D. R.-P.* 232380 (1908); *C.-B.* 1911 I, 1095). —

$K_2Cr_2O_7$ -Lsg. als Filter für Lichtdurchgang. R. A. HOUSTON (*Proc. Roy. Soc. [A]* **85**, 275; *C.-B.* **1911** II, 744). — Cr als Radiator für Röntgenstrahlen. CH. A. SADLER u. A. J. STEVEN (*Phil. Mag.* [6] **21**, 659; *C.-B.* **1911** II, 182); R. WHIDDINGTON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **16**, 150; *Proc. Roy. Soc. [A]* **85**, 323; *Rad.* **8**, 286; *C.-B.* **1911** II, 1097).

**K. Analytisches.** — In die einzelnen Abschnitte auf S. 336 bis S. 341 ist an den entsprechenden Stellen einzufügen:

I. *Nachweis.* a) In *Chromo- und Chromisalzen.* — Das sauer reagierende Dinatriumsalz der 1.8-Dioxy-naphtalin-2.6-disulfosäure in wss. Lsg. gibt starke haltbare hell kirschrote bis dunkelrotviolette, dann und wann auch braune Färbungen. Auch zur colorimetrischen Best. geeignet. Äußerste Empfindlichkeit: 0.000 000 8 g Cr in 10 ccm, Best. von 0.000 001 6 g Cr ab möglich. P. KOENIG (*Chem. Ztg.* **35**, 277; *C.-B.* **1911** I, 1654). — Nachweis als Perchromsäure mit  $H_2O_2$ . KARSLAKE (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 250; *C.-B.* **1909** I, 1042). Mit  $Na_2O_2$ . CALHANE (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 770; *C.-B.* **1908** II, 198). — Nachweis von Spuren von Chromylchlorid. H. S. FRY (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 701). — Nachweis neben Mangan. KARSLAKE (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 905; *C.-B.* **1908** II, 349). — Im Gang der qualitativen Analyse. POZZI-ESCOT (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 333; *C.-B.* **1908** II, 1380). — In Vergiftungsfällen. LANDER u. WINTER (*Analyst* **33**, (1908) 450; *C.-B.* **1909** I, 406).

b) In *Chromaten.* —  $K_2Cr_2O_7$  färbt in Spuren in  $H_2SO_4$ -saurer Lsg. sehr verd. wss. Lsg. des Pyrogalloläthers gelb oder rot. Die Grenze der Rk. liegt bei 0.001 bis 0.002 mg  $CrO_3$  in 5 ccm. J. MEYERFELD (*Chem. Ztg.* **34**, 948; *C.-B.* **1910** II, 1166).

II. *Bestimmung.* 1. *Gewichtsanalytisch.* a) Als  $Cr_2O_3$ . — Nach vorangegangener Fällung mit Ammoniumnitrit. SCHIRM (*Chem. Ztg.* **33**, 877; *C.-B.* **1909** II, 1009). — Fällung mit Anilin. SCHOELLER und SCHRAUTH (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1237; *C.-B.* **1910** I, 683). — Die Fällung als basisches Formiat gelingt nur in Ggw. von Fe. [Näheres im Original.] O. F. TOWER (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 953; *C.-B.* **1910** II, 997). Anwesenheit von Cr bei der  $H_2SO_4$ -Best. nach dem Benzidinverfahren. G. v. KNORRE (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 405).

c) Bestimmung als Silberchromat: GOOCH und WEED (*Z. anorg. Chem.* **59**, 94; *Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 85; *C.-B.* **1908** II, 905).

2. *Maßanalytisch.* — Mit Titansesquisulfat. S. B. JATAR (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 673; *C.-B.* **1908** II, 727). — Jodometrisch. MULLER (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 1133; *C.-B.* **1909** I, 217). Neben Vanadinsäure. EDGAR (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 333; **27**, 174; *Z. anorg. Chem.* **61**, 280; **62**, 344; *C.-B.* **1908** II, 2037; **1909** I, 945; **1909** II, 561). — Mit  $K_3Fe(CN)_6$ . BOLLENBACH u. LUCHMANN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 446; *C.-B.* **1909** I, 467); H. E. PALMER (*Z. anorg. Chem.* **67**, 448; *Am. J. sci. (Sill.)* [4] **30**, 141; *C.-B.* **1910** II, 914, 915). — Neben Kupfer und Eisen. HIBBERT (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 190; *C.-B.* **1909** I, 2018). — Indirekte titrimetrische Best. BACOVESCU u. VLAHUTA (*Ber.* **42**, 2638; *C.-B.* **1909** II, 863; *Bul. Soc. de ştiinţe din Bucureşti* **18**, 175; *C.-B.* **1910** I, 766).

5. *Kolorimetrisch.* — Mit dem Dinatriumsalz der 1.8-Dioxy-naphtalin-2.6-disulfosäure. Von 0.000 001 6 g Cr ab möglich. KOENIG.

6. *Besondere Fälle.* — Einige jodometrische Best. des Sauerstoffs in Chromsäure. CASOLARI (*Gazz. chim. ital.* **39** I, 589; *C.-B.* **1909** II, 864).

III. *Trennung.* — *Von Aluminium.* TCHARVIANI u. WUNDER (*Ann. chim. anal. appl.* **16**, 1; *C.-B.* **1911** I, 842).

*Von Cadmium.* — Elektrolytisch. HOLMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1865; *C.-B.* **1909** I, 687).

*Von Eisen.* — R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **50**, 35; *C.-B.* **1911** I, 1157). TCHARVIANI u. WUNDER.

*Von Mangan.* — FALCO (*Arch. Pharm.* **247**, 431; *C.-B.* **1909** II, 2097). SCHOELLER und SCHRAUTH (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1237; *C.-B.* **1910** I, 683). M. SALINGER (*Chem. Ztg.* **34**, 877; *C.-B.* **1910** II, 837). Elektrolytisch. J. KÖSTER (*Z. Elektrochem.* **17**, 57; *C.-B.* **1911** I, 589).

*Von Nickel.* — Elektrolytisch. J. H. BECKMINSTER u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1471; *C.-B.* **1911** I, 37).

*Von Vanadin.* — W. TRAUTMANN (*St. u. Eisen* **30**, 1802; *C.-B.* **1910** II, 1948). PALMER.

*Von Wolfram.* — G. v. KNORRE (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *C.-B.* **1908** II, 829).

*Trennung bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Metalle der Ammoniumsulfidgruppe.* — Trennung von Fe, Al, Zn. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 558; *C.-B.* **1909**

II, 65). Qualitative und quantitative Trennung von den übrigen Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

IV. *Spezielle Methoden.* a) *Chromhaltige Mineralien und Legierungen.* — In Chrom-eisenstein. O. NYDEGGER (*Z. angew. Chem.* **24**, 1163; *C.-B.* **1911** II, 391). — In Eisen und Stahl. SVENSSON (*St. u. Eisen* **28**, 853; *C.-B.* **1908** II, 727). HINRICHSEN u. WOLTER (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 183). CAMPBELL u. ARTHUR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1160; *C.-B.* **1908** II, 983). BLAIR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1229; *C.-B.* **1908** II, 1292). ZINBERG (*St. u. Eisen* **28**, (1908) 1819; *C.-B.* **1909** I, 318). FISCHER (*St. u. Eisen* **29**, 248; *C.-B.* **1909** I, 1115). — J. PEPIN LEHALLEUR (*Monit. scient.* [4] **23**, I, 263; *C.-B.* **1909** I, 1505). HINRICHSEN u. DIECKMANN (*St. u. Eisen* **29**, 1276; *C.-B.* **1909** II, 2039). SIEBENSCHUH (*St. u. Eisen* **29**, 1692; *C.-B.* **1909** II, 2097). MULLER (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 1133; *C.-B.* **1910** I, 568). V. STANECK (*Chem. Ztg.* **35**, 308; *C.-B.* **1911** I, 1248). Best. des W bei Ggw. von Cr und Trennung des W vom Cr in Stahl. VON KNORRE (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *St. u. Eisen* **28**, 984; *C.-B.* **1908** II, 829). Analyse von Chromwolframstahl. F. W. HINRICHSEN u. Th. DIECKMANN (*Mitt. Materialpr.-Amt* **28**, 229; *C.-B.* **1910** II, 596). H. W. WIDOWISZEWSKI (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1365; *C.-B.* **1911** I, 426). Trennung von Vanadin, Molybdän, Nickel in den Spezialstählen. Pozzi-Escot (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1131; *Ann. chim. anal. appl.* **15**, 7; *C.-B.* **1910** I, 571, 867). Best. im Ferrovanadin. W. TRAUTMANN (*St. u. Eisen* **30**, 1802; *C.-B.* **1910** II, 1947).

b) *Chromfarbstoffe.* — Analyse eines Gemischs von  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ . E. F. SCHERUBEL u. E. S. WOOD (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, (1910) 482; *C.-B.* **1911** I, 1163).

Auf S. 341 ist hinter Z. 9 v. o. einzufügen:

e) In *Gerbereiprodukten.* — Best. in Einbadchrombrühen mittels Colorimeters. WOOD u. LAW (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 398; *C.-B.* **1910** I, 1895). Analyse des Chromleders. W. FAHRION (*Collegium* **1911**, 205, 310; *C.-B.* **1911** II, 399, 1068). G. GRASSER (*Collegium* **1911**, 247; *C.-B.* **1911** II, 1068).

## Chrom und Sauerstoff.

C.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Chromioxyd, Chromoxyd.* a) *Wasserfreies.* 1. *Darstellung.*

α) *Des amorphen.* — Zu S. 343, Z. 3 v. u., Darst. (4). — Es entwickeln sich N, RAMON DE LUNA, und Stickoxyde. G. B. FRANKFORDER, V. H. ROEHRICH u. E. V. MANUEL (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 178; *C.-B.* **1910** I, 998). [S. a.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ]

γ) *Direkte Darstellung des kristallisierten.* — Zu S. 344, Z. 3 v. u. — 10. Ganz reines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird folgendermaßen erhalten: Man glüht Chromitit mit  $\text{CaO}$  und Alkalikarbonaten, laugt mit h. W. aus, filtriert, leitet in die klare Lsg.  $\text{H}_2\text{S}$  ein, saugt den reinen grünen Nd. ab, wäscht mit W., bis sämtliche Alkali- und Erdalkali-Salze entfernt sind, trocknet bei  $100^\circ$ , glüht gelinde, später stärker über einem Bunsen-Brenner und schließlich noch 10 bis 15 Minuten über einem Gebläse. JOVITSCHITSCH (*Monatsh.* **30**, 47; *C.-B.* **1909** I, 905.)

2. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 345, Z. 6 v. o. — Nach (10) unter γ) braune Kristalle. JOVITSCHITSCH.

Zu S. 345, Z. 5 des zweiten Absatzes. — Bildungswärme aus Cr und O für das amorphe 243800 cal., für das krist. 267800 cal. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

Zu S. 345, Z. 8 des zweiten Absatzes. — Flammenspektrum des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : DUFOUR (*Compt. rend.* **148**, 1594; *C.-B.* **1909** II, 333; *Rad.* **6**, 298; *C.-B.* **1909** II, 2060).

Zu S. 345, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Das Farbenspiel des Alexandrits (Varietät des Chrysoberylls) wird durch einen geringen Gehalt an Chromioxyd hervorgerufen, das zum Teil in kolloider fester Lsg., zum Teil als isomorphe Beimengung ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder Chromit) vorhanden ist. Die analoge Eigenschaft des synthetischen Alexandrits (Substrat Korund) ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen. O. HAUSER (*Z. angew. Chem.* **23**, 1464; *C.-B.* **1910** II, 830).

3. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 345, Z. 3 des dritten Absatzes. — Von der nach (10) unter γ) dargestellten Verb. lösten sich bei 10-stündigem Digerieren

mit rauchender, später konz.  $\text{HNO}_3$  [Genaueres im Original] einmal 2.85 g bis auf einen Rest von 0.265 g, ein zweites Mal 0.815 g bis auf einen Rest von 0.043 g. JOVITSCHITSCH.

Zu S. 345, Z. 2 v. u. — Die Einw. von Kohle [s. a. S. 1321; Apparatur im Original] ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von MERCK, extra rein) findet bei  $1180^\circ$  bzw.  $1185^\circ$  bzw.  $1195^\circ$  statt. Das Prod. enthält kleine Kügelchen von metallischem Aussehen. Quantitative Reduktion wird nicht erreicht. Die M. braust mit k. verd.  $\text{HCl}$  stark, der entwickelte H riecht nach Kohlenwasserstoffen. [Druck-Temp.-Kurve beim Erhöhen der Temp. auf etwa  $1230^\circ$  im Original; ebenso Einw. verschiedener Arten von Kohle.] H. C. GREENWOOD (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1488).

Zu S. 346, Z. 4 v. o. — Si reduziert bei hoher Temp. B. NEUMANN (*St. u. Eisen* **28**, 356; *Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1501, 1669). [Näheres bei Darst. des Cr (S. 1321).]

Zu S. 346, Z. 7 v. o. — Wird reduziert durch die Rk.-Temp., die bei der Zündung eines Gemisches von Baryumperoxyd mit Silicium entsteht. ASKENASY u. PONNAZ (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 810; *C.-B.* **1909** I, 259).

Zu S. 346, Z. 8 v. o. —  $\text{SO}_2$  reduziert selbst bei mehrstündigem heftigem Glühen nicht. O oxydiert nicht, selbst nicht bei  $1220^\circ$  im Platinschiffchen; im Porzellanschiffchen bildet sich durch 24stündiges Glühen bis  $570^\circ$  wenig Chromat. Zwischen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , einem höheren Oxyd und O besteht unterhalb 1 Atm. bei Rotglut kein Gleichgewicht mit meßbaren Drucken. L. u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, 440; *C.-B.* **1908** I, 2081).

Zu S. 346, Z. 31 v. o. —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist bei  $1000^\circ$  gegen CO beständig. [Vgl. a. Einw. von CO auf Cr (S. 1323).] CHARPY (*Compt. rend.* **148**, 560; *C.-B.* **1909** I, 1226). — Durch Einw. von  $\text{CCl}_4$ -Dämpfen bei  $580^\circ$  bildet sich  $\text{CrCl}_3$ . Die Rk. bietet eine brauchbare Darst.-Methode für dieses. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989).

Zu S. 346, Z. 7 v. u. im ersten Absatz. — Die Einw. von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  beginnt über  $400^\circ$ , aber unter Rotglut. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 56). [S. a.  $\text{CrCl}_3$ ].  $\text{SOCl}_2$  greift unterhalb  $400^\circ$  an, unter völliger B. von  $\text{CrCl}_3$  bei Temp.-Erhöhung. G. DARZENS u. F. BOURION (*Compt. rend.* **153**, (1911) 271).

Zu S. 346, Ende des ersten Absatzes. — Die Löslichkeit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aus Ammoniumchromat) in Steingutglasuren (Blei- und Sodakalkglasuren von der üblichen Zus.) ist selten größer als  $1\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . [Vgl. die weiteren Angaben über den Einfluß verschiedener Metalloxyde auf die Löslichkeit, die fast ausschließlich technischer Art sind, im Original.] RAMSDEN (*Trans. Engl. Ceramic Soc.* **7**, 21; *Sprechsaal* **42**, 743; *C.-B.* **1910** I, 580).

b) *Wasserhaltige Chromhydroxyde.* 1. *Darstellung.* — Zu S. 347, Ende des ersten Absatzes. — 9<sup>a</sup>. Ersetzt man  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und befreit durch wiederholtes Schlämmen mit wasserfreiem Ae. von überschüssigem  $\text{B}_2\text{O}_3$ , so erhält man reines *Guignets Grün* [s. a. weiter unten] von der Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . L. WÖHLER u. W. BECKER (*Z. angew. Chem.* **21**, 1600; *C.-B.* **1908** II, 646 [1]). — 10. Erhitzen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [vgl. a. unter Cr und K] bei  $288^\circ$  bis  $290^\circ$  und Auslaugen des Rückstandes mit W. gibt grünlichschwarz schillernde Flitter von  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . FRANKFORTER, ROEHRICH u. MANUEL (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 178; *C.-B.* **1910** I, 997). — 11. Durch Elektrolyse von neutraler  $\text{CrCl}_3$ -Lsg. entsteht an der Kathode  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . J. FÉREÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 620, 622). Dies konnte bestätigt werden. J. VOISIN (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1142). Eine gesättigte Lsg. von Chromhydroxyd in HFl gibt mit  $D_{\text{qdm}} = 2$  bis 20 Amp. (12 Volt) an der Kathode einen ziemlich reichlichen grünen Nd., der nach dem Trocknen über

$\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Rotglut 46% (Mittel aus 2 Best.) Rückstand zeigt; der Gehalt an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nähert sich also  $\text{Cr}_2\text{O}_3,9\text{H}_2\text{O}$ . VOISIN (a. a. O., 1146).

2. *Wassergehalt und Modifikationen des Chromihydroxyds.* — Zu S. 348, Z. 1 v. o. — Das durch NaOH aus der Lsg. von  $\text{CrCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$  fallende unl. graugrüne Chromihydroxyd hat Konstitutionswasser, dessen Menge wahrscheinlich  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$  entspricht. N. BJERRUM (*Z. physik. Chem.* **73**, 724; *C.-B.* **1910** II, 867).

Zu S. 348, Ende des ersten Absatzes. — Das Bor in *Guignets Grün* ist als basisches Chromborat vorhanden und ohne Einfluß auf die Farbe. Reines  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$  wird nach (9<sup>a</sup>) erhalten. Die grüne und die graue Modifikation sind durch Hydratisomerie unterschieden. L. WÖHLER u. W. BECKER(1). Die grüne entsteht aus der grauen durch Kondensation mehrerer Moleküle unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ . A. EIBNER u. O. HUE (*Farbenztg.* **15**, (1910) 2106, 2157, 2213, 2268, 2319). Für erstere Annahme spricht die wesentlich höhere Wasserdampftension von *Guignets Grün* und die Überführbarkeit der grauen in die grüne Modifikation durch Erhitzen unter W. auf 250°. (Der Umwandlungspunkt konnte nicht genau festgelegt werden, da noch bei 180° grauviolettes Chromihydroxyd in das brillantgrüne übergeht, während der umgekehrte Verlauf weder bei 200stündigem Erhitzen von reinem *Guignets Grün* auf 180° und 150°, noch bei 15 tägigem Erhitzen unter W. auf 95° eintritt.) Die graue Modifikation ist die unbeständigere metastabile Stufe, die unter den besonderen Umständen der Hydrolyse schon bei 100°, sonst erst bei höherer Temp. in die wasserärmere stabilere übergeht. Die Geschwindigkeit der Rückverwandlung unter 100° ist unmeßbar klein. L. WÖHLER u. W. BECKER(1). *Guignets Grün* geht durch Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eingießen in W. in grauviolettes oder graugrünes Chromihydroxyd (infolge Isomerisation unter Hydratisierung) über. EIBNER u. HUE. Es ist so eher eine Dehydratisierung zu erwarten. L. WÖHLER u. W. BECKER (*Z. angew. Chem.* **24**, 484; *C.-B.* **1911** I, 1463 [2]). Mittlere D. für *Guignets Grün* (mit 15%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 2.9, von graugrünem Chromihydroxyd (mit 14.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) wenig über 2.9. WÖHLER u. BECKER(2). Noch feuchtes *Guignets Grün* ist unl. in verd. und konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ , grauviolettes Chromihydroxyd (nach dem Fällen bei Siedhitze 2½ Stunden mit W. gekocht) leicht und völlig löslich. WÖHLER u. BECKER(1). Das von EIBNER u. HUE angenommene Hydroxyd  $\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_{10}$  kann existieren, aber ein über die Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$  gehender Gehalt an W. ist ohne Einfluß auf Aussehen und Eigenschaften von *Guignets Grün*. WÖHLER u. BECKER(2).

Zu S. 349, Ende des ersten Absatzes. — Wird NaOH zur Lsg. von  $\text{CrCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$  gegeben, so bildet sich das Kation  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^{++}$  in größerer Menge als bei der Hydrolyse von normalen violetten Chromisalzen. Durch mehr als 1 Mol. NaOH auf 1 Mol.  $\text{CrCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$  fällt ein Chromihydroxyd, das mit Säure sogleich Hexaquochromisalz zurückbildet. Graugrünes offenbar basisches Chromihydroxyd  $\text{Cr}(\text{OH})_3,3\text{H}_2\text{O}$  kann nur durch Fällen mit Basen erhalten werden. N. BJERRUM (*Z. physik. Chem.* **73**, 724; *C.-B.* **1910** II, 867). — Beim Erhitzen von  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  unter Ausschluß des Luftsauerstoffs entsteht  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  als grünlichschwarzes Pulver. Spaltet bei 400° unter Verglimmen W. ab. Beständig gegen sd. W. und wss. KOH. Wird durch h.  $\text{HCl}$  nur langsam angegriffen ohne Entw. von Chlor. HOOTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 27; *C.-B.* **1908** II, 146).

3. *Weitere Eigenschaften.* — Zu S. 350, Ende von Abschnitt b, 3). — Von den geringsten Spuren Fe befreites ausgewaschenes Chromihydroxyd gibt mit einer 4%ig. Lsg. von HSCN eine violettrote Lsg.; Hydrolyse findet offenbar nicht statt, und mit Oxalsäure usw. wird die Lsg. nicht entfärbt. Es entsteht wahrscheinlich ein Chromoperoxyrhodanid. C. BONGIOVANNI (*Boll. Chim. Pharm.* **49**, 789; *C.-B.* **1910** II, 1890).

Gef. in zwei Proben 19.2 und 21.6%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für  $\text{Cr}_2\text{O}_3,2\text{H}_2\text{O}$  19.15). FRANKFORTER, ROEHRICH u. MANUEL.

c) *Chromisalze. 2. Grüne und violette Chromisalze.* — Zu S. 350, Z. 4 des letzten Absatzes. — Lsgg., die das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  teils in echter, teils in kolloider Lsg. enthalten, erscheinen in künstlichem Licht rötlich, im Tageslicht grün. O. HAUSER (*Z. angew. Chem.* **23**, 1464; *C.-B.* **1910** II, 830).

Zu S. 350, Z. 2 v. u. — Grüne Chromalaun-Lsg. wandelt sich im zugeschn. Gefäß langsamer in violette um als im offenen. Umgekehrt wird eine violette Lsg. bei langem Stehen (5 bis 6 Monate) in Zimmertemp. grün; das Grün ist aber eine Mischfarbe. Beide Lsgg. streben also wohl einem bestimmten Gleichgewichte zu. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der grünen in die violette Lsg. ist größer

als die der violetten in die grüne. FR. SCHMIEDT (*Beiträge zur elektrolyt. Oxydation des Cr*, Dissert., Berlin [Technische Hochschule] 1909, 52).

Zu S. 351, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Die Verminderung des Vol. bei Umwandlung von grüner Chromalaun-Lsg. in violette wird mit der Zeit recht groß, sodaß eine dünnwandige zugeschl. Glaskugel nach einem Monat eingedrückt wird. Umwandlung wohl:  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . SCHMIEDT.

Zu S. 351, Z. 18 des zweiten Absatzes. — Bei den Verdd. 512 und 1024 ist aber die aeq. Leitfähigkeit der violetten Lsg. größer als die der grünen. SCHMIEDT.

3. *Chemisches Verhalten*. — Zu S. 354, Z. 5 v. o. — Cr ist in seinen normalen Salzen eine etwas schwächere Base als Aluminium. H. G. DENHAM (*Z. anorg. Chem.* 57, 361; *C.-B.* 1908 I, 1669).

Zu S. 355, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — m-Nitrobenzoesäure fällt Kaliumchromisulfat-Lsg. nicht. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 787).

Zu S. 356, Ende des ersten Absatzes. — Die Oxydationsgeschwindigkeit des Fe wird durch  $\text{CrCl}_3$  stark verzögert, wenn die Lsg. nicht stark sauer ist. Die hemmende Wrkg. der  $\text{Cr}^{+++}$ -Ionen überwiegt also die sonst beschleunigende der  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  hebt die Wrkg. auf. Die Schutzwrgk. der  $\text{Cr}^{+++}$ -Ionen auf Fe beruht vielleicht auf der B. eines Cr-Überzugs. P. ROHLAND (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 865; *C.-B.* 1910 I, 85).

e) *Kolloides Chromioxyd*. — Zu S. 356, Z. 6 v. u. — Eine rote kolloide Lsg. wird erhalten: 1. Durch Dialyse einer wss. Chromiacetat-Lsg. — 2. Durch Destillieren derselben Lsg. mit Wasserdampf, bis sich in der Lsg. ein grüner Nd. bildet. Zum Rückstand wird k. W. hinzugefügt und nach einiger Zeit filtriert. — Beide Lsgg. im durchfallenden Licht klar und braunrot, im auffallenden Licht schmutzigrün. Elektropositiv. Bei der Lsg. nach (1) entfernt sich bei Wrkg. eines Stromes von 65 Volt die rote Farbe ziemlich schnell von der Anode; die Fl. in ihrer Nähe bleibt aber lila. Die Lsg. enthielt etwa 1.384 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Liter. Nach (2) beim Durchleiten des Stromes Koagulation und Ausscheidung grüner Flocken (20 Volt). Beide Sole sehr unempfindlich gegen Elektrolyte. Durch 20%ige Lsgg. von  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KCN, KSCN,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{HNO}_3$ , NaOH,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2$  koaguliert. Die Säuren lösen mit grüner Farbe. WOUDESTRA (*Chem. Weekbl.* 6, 375; *Z. Chem. Ind. Koll.* 5, 33; *C.-B.* 1909 II, 584).

Zu S. 357, Z. 1 v. o. — Vor „FISCHER“ ist einzufügen: H. W. FISCHER u. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 352).

Zu S. 357, Ende des ersten Absatzes. — Auch in  $\text{CrCl}_3$ -Lsg. [s. dieses (S. 1343)] geht  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  teilweise kolloid. H. W. FISCHER.

D. *Chromichromate*. — Gleich hier hinter ist auf S. 357, Z. 1 des zweiten Absatzes einzufügen:

D<sup>1</sup>. *Allgemeines*. — Durch Hitze gehen  $\text{CrO}_3$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  in intermediäre Oxyde über, die je nach den Vers.-Bedingungen magnetisch sind oder nicht. Erhitzt man  $\text{CrO}_3$  bis auf 330°, so zers. es sich plötzlich unter Verlust von O und starker Erwärmung, die um so beträchtlicher ist, je schneller erhitzt wird. Es bildet sich eine schwarze M., die bei längerem Erhitzen weiter O verliert und schließlich in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  übergeht. — Die Zus. der Prodd. schwankt von einem Vers. zum anderen, die Menge, die sie beim Glühen verlieren, zwischen 13.2% und 18.2%. Zur Erzielung magnetischer Oxyde ist es notwendig, daß die Temp. der M. während der Rk. mindestens auf 500° bis 510° steigt. Die unterhalb dieser Temp. entstandenen Oxyde sind nur außerordentlich wenig magnetisch. Die Best. des Verlustes an O (I.), der Rk.-Temp. (II.) und des spez. Magnetismus  $K \times 10^{-6}$  (III.) ergaben:

I.	II.	III.
16.7	510—515°	1800
14.1	505—510°	6800
13.8	515—520°	6450
13.2	500—510°	6600

Das Maximum an Magnetismus entspricht also einem Verlust von 13.3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> bis 14.1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> O (ber. für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CrO<sub>3</sub> 13.6). Ebenfalls Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CrO<sub>3</sub>, aber unterhalb 485<sup>0</sup> dargestellt, zeigt einen spez. Magnetismus von nur 97. — Das durch Zers. von CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstehende Oxyd wird etwa dreimal stärker magnetisch sein als die vorhergehende Verb. Es besitzt ein kristallinisches Aussehen und verliert beim Glühen nicht mehr als 3.5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> bis 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Sauerstoff. SHUKOFF (*Compt. rend.* **146**, (1908) 1396; *J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 302; *C.-B.* **1908** II, 486; **1909** I, 1851).

D<sup>2</sup>. *Einzelne Verbindungen.* a) Cr<sub>5</sub>O<sub>9</sub>. Bzw. 2Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>. α) *Wasserfrei.* — Zum zweiten Absatz auf S. 357, Darst. (1). — [Vgl. dazu unter A.]

c) Cr<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>) und CrO<sub>2</sub>. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 358, Z. 8 v. u. — CrO<sub>2</sub> beginnt sich in der Leere bei etwa 280<sup>0</sup> zu zersetzen. L. u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, 440; *C.-B.* **1908** I, 2081).

β) *Wasserhaltig.* — Auf S. 360 ist hinter den vierten Absatz einzufügen:

8<sup>a</sup>. Die Verb. 2CrO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> an der Luft, wenn die Entzündungstemp. 190<sup>0</sup> nicht erreicht wird, als Endprod. — Glänzendes schwarzes Pulver. Zerfällt beim starken Erhitzen ohne Erglühen in H<sub>2</sub>O, O und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wss. KOH gibt K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und Cr(OH)<sub>3</sub>. Sd. HCl entwickelt Chlor. HOOTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 27; *C.-B.* **1908** II, 146).

Auf S. 360 ist vor den letzten Absatz einzufügen:

c<sup>1</sup>) Cr<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CrO<sub>3</sub>. — Man erhitzt am besten CrO<sub>3</sub> im elektrischen Ofen auf 500<sup>0</sup> bis 510<sup>0</sup>. [S. a. unter A. auf S. 1330 und a) auf S. 357.] — Der Magnetismus verschwindet beim Erhitzen auf 120<sup>0</sup> bis 130<sup>0</sup> und erscheint bei Abkühlung unter diesen Umwandlungspunkt wieder. SHUKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **41**, 302; *C.-B.* **1909** I, 1851).

E. CrO<sub>3</sub>. *Chromtrioxyd; Chromsäureanhydrid.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 361, Ende des Abschnitts E, a). — Sehr schwache Säure. Existiert nur in Verb. mit Basen. [S. dagegen S. 374.] Wird die Chromsäure aus ihren Verbb. in Freiheit gesetzt, so kondensiert sie sich zu einer Polychromsäure, die in Ggw. von starken Basen in den monomeren Zustand zurückkehrt. Wenn die gelöste Chromsäure bereits eine Polychromsäure ist, so trifft dies für die krist. in noch weit höherem Maße zu. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 765; *C.-B.* **1909** II, 1040).

c) *Darstellung.* — Zu S. 362, Z. 22 v. o. — Zur Befreiung von etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die sich in der „reinen Chromsäure“ des Handels findet [vgl. S. 322 gegen Ende des zweiten Absatzes] schm. man mehrere Male bei nicht zu hoher Temp. (sonst Zers.). J. VOISIN (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1143).

Zu S. 363, Z. 3 v. o. — [Über elektrolytische Oxydation von Chromisulfat-Lsg. zu Chromsäure s. S. 1320.]

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 363, Z. 18 im zweiten Absatz. — Kristalle färben sich durch Temp.-Erhöhung dunkler, nehmen aber beim Erkalten ihre frühere Farbe wieder an. F. RINNE (*N. Jahrb. Miner.* **1900** I, 171).

Zu S. 363, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Schm. bei etwa 196<sup>0</sup> unter geringer Zers.; die Schmelze läßt sich leicht um 26<sup>0</sup> unterkühlen. E. GROSCHEFF (*Z. anorg. Chem.* **58**, 102; *C.-B.* **1908** I, 2133). Magnetismus weit geringer als der des Chroms. PASCAL (*Compt. rend.* **147**, 742; *C.-B.* **1908** II, 1911). [S. a. S. 1324.]

Zu S. 363, Z. 3 im dritten Absatz. — *Bildungswärme* aus Cr und O + 140000, aus krist.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 12200 cal. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

Zu S. 364, Z. 14 v. o. — *Löstlichkeit* nach F. MYLIUS u. R. FUNK (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 451):

$t^\circ$	0	15	50	99
$\%$ $\text{CrO}_3$ der Lsg.	62.08	62.38	64.55	67.39
Mol. $\text{CrO}_3$ auf 100 Mol. $\text{H}_2\text{O}$	29.4	29.8	32.7	37.1

— Die Unters. des Gleichgewichts zwischen  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei tieferen Temp. ergibt ( $p = \%$ -Gehalt der Lsg. an  $\text{CrO}_3$ ,  $t^\circ = \text{Temp.}$ ):

$p$	0	8	13.9	20.0	28.5	30.2	31.1	34.1	35.4	35.0	38.0	38.7
$t^\circ$	0.0	-2.0	-5.3	-8.0	-14.0	-16.3	-16.4	-19.0	-19.85	-21.0	-25.0	-27.0

$p$	39.8	40.8	43.4	44.0	46.0	46.5	46.6	47.5	49.1	51.0	51.0
$t^\circ$	-26.2	-28.3	-30.7	-31.6	-34.6	-36.3	-37.4	-38.9	-43.0	-48.4	-48.0

$p$	52.0	52.5	53.0	54.0	54.2	55.0	57.2	66.0	67.4	68.4
$t^\circ$	-52.0	-54.3	-60.0	-64.0	-66.0	-74.0	-105(?)	+82	+100	+115

Es scheiden sich [Kurve im Original] feste Hydrate nicht aus. Als Bodenkörper liegt stets wasserfreies  $\text{CrO}_3$  vor. K. KREMANN (*Monatsh.* **32**, (1911) 619).

*Molekulargröße in gelöstem Zustande.* — Zu S. 365, Ende des zweiten Absatzes. — Die Lsg. enthält nach den Gefrierpunktserniedrigungen [vgl. a.  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  (S. 1335)]  $\text{HCrO}_4^-$ -Ionen. M. S. SHERILL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 1524). — Nach dem Verhalten zu Hydrazin [s. S. 366] muß man in Lsg.  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  annehmen. K. SEUBERT u. J. CARSTENS (*Z. anorg. Chem.* **58**, 357; *C.-B.* **1908** I, 605).

e) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 365, Z. 6 im vorletzten Absatz. — Die Zers. beginnt schon unter dem F. (196°), wenn längere Zeit erhitzt wird. Beim Zusammenmischen mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  erheblich zersetzt. GROSCHUFF. Die Zers. beginnt bei 190°. Dagegen bildet sich bei 900° aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Chromatosulfat unter Entstehung eines nach beiden Seiten beweglichen Gleichgewichts. Die M. enthält  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Entsprechend ist auch die B. von  $\text{CrO}_3$  aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und O jedenfalls endotherm. L. u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, 440; *C.-B.* **1908** I, 2081).

Zu S. 365, hinter Z. 11 von Abschnitt e). — Cl in  $\text{CCl}_4$ -Lsg. gibt bei 150°,  $\text{CCl}_4$  bei 175° im zugeschn. Rohr  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  [s. dieses] und  $\text{COCl}_2$ . A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 379).

Zu S. 365, Z. 6 v. u. — Praktisch unl. in  $\text{POCl}_3$ . P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **68**, 307; *C.-B.* **1910** II, 1860).

Zu S. 365, Z. 4 v. u. — L. in Essigsäureanhydrid [s. a. bei Chromiacetat]. Acetylchlorid in  $\text{CCl}_4$ -Lsg. gibt beim Erwärmen  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  [s. dieses], Acetylbromid jedenfalls  $\text{CrO}_2\text{Br}_2$  [s. dieses], während Acetyljodid sichtbar nicht wirkt. H. S. FRY (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 698).

*Oxydationswirkung von  $\text{CrO}_3$  und Chromat.*  $\alpha$ ) *Auf anorganische Substanzen.* — Zu S. 366 unter (4). — Fe ist etwas l. in verd.  $\text{CrO}_3$ -Lsg.; von bestimmter Konz. ab wirkt diese rostschtzend. E. HEYN u. O. BAUER (*Mitt. Materialpr.-Amt* **26**, (1907) 1; *C.-B.* **1908** I, 2065).

Auf S. 366 ist hinter (8) einzufügen. — 8<sup>a</sup>. Über Einw. auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  vgl. Abschnitt F. auf S. 375 u. 1334.

Zu (12) auf S. 367, Z. 5 v. o. — Die Reduktion durch  $\text{SO}_2$  gibt sofort unbeständiges grünes Chromisalz; bei Verlangsamung durch Verminderung der H-Konz. beständiges violettes. A. SKRABAL (*Z. Elektrochem.* **14**, 529; *C.-B.* **1908** II, 1147).

Zu S. 367, Z. 7 v. o. — 12<sup>a</sup>.  $\text{CrO}_3$  entwickelt beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , viel stürmischer als  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , O, der aber [vgl. ds. Handb. I, 1, 36] kein  $\text{O}_3$  enthält. A. WESCH (*Über Chromsäurederivate, Dissert., Freiburg* [Offenbach a. M.] **1908** [?], 12).

Zu (16) auf S. 367, Z. 10 v. u. — Die langsam verlaufende Rk. mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  führt zu beständigem violetten Salz [vgl. dagegen oben bei  $\text{SO}_2$ ]. SKRABAL.

Zu (17) auf S. 368, Z. 13 v. o. — Katalytische Wrkg. von Ferrosalzen auf die Rk. zwischen HJ und Chromsäure. ROSS A. GORTNER (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 632; *C.-B.* **1909** I, 61).

β) *Auf organische Substanzen.* — Zu S. 368, Z. 4 v. u. — Kinetik der Folgerkk. bei der Reduktion der Chromsäure durch Oxalsäure. JABLZYŃSKI (*Z. anorg. Chem.* **60**, 38; *Anz. Akad. Krakau* **1908**, 603; *C.-B.* **1908** II, 1851). Die Reduktion durch Ameisensäure verläuft sehr langsam; sie ist noch nicht beendet nach einstündigem Kochen von 1 Mol.  $\text{CrO}_3$  mit 500 Mol. Ameisensäure. G. ULRICH u. TH. SCHMIDT (*Z. physiol. Chem.* **55**, 25; *C.-B.* **1908** I, 2066).

Zu S. 369, Ende des ersten Absatzes. — Quantitative Unters. der photochemischen Rk. zwischen Chinin und Chromsäure: LUTHER u. FORBES (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 770; *C.-B.* **1909** II, 890).

f) *Verbindungen mit Basen. Chromate.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 369, Anfang des letzten Absatzes. —  $\text{NH}_4$ , K, Rb, Cs bilden anhydrische Mono-, Di-, Tri- und Tetrachromate. Von ihnen sind die Mono- und Dichromate I. in W. ohne Zers., Tri- und Tetrachromate werden zersetzt. F. A. H. SCHREINEMAKERS u. D. J. MEIJERINGH (*Chem. Weekbl.* **5**, (1908) 811; *C.-B.* **1909** I, 11).

Zu S. 370, Z. 2 v. o. — Alkal. Lsgg. enthalten nur Monochromate, saure nur Dichromate. Dieses Ergebnis optischer Unterss. stimmt überein mit den Feststellungen von SAND u. KAESTLE (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 101) und von SPITALSKI (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 265), daß eine Dichromat-Lsg. nur wenig Monochromat enthält, und spricht gegen die von SHERILL angenommene Existenz komplizierter Gleichgewichte in diesen Lsgg. A. HANTZSCH u. R. H. CLARK (*Z. physik. Chem.* **63**, 367; *C.-B.* **1908** II, 1490). [Vgl. S. 373 unten und S. 374 oben, sowie Nachträge.] Rein wss. Lsgg. von gelbem Monochromat enthalten, wie die Unters. der Mol.-Extinktionen ergibt, außer  $\text{CrO}_4$  etwas  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; schon mit bloßem Auge bemerkt man einen Stich ins Orangenfarbige, der erst beim Alkalisieren grünlich gelb wird, ebenso wie wss. Dichromat-Lsgg. beim Ansäuern etwas dunkler werden [Zahlen und Kurven im Original]. Alkal. Lsgg. bleiben bei allen Konz. konstant. Sie enthalten den Komplex  $\text{CrO}_4$  selbst bei starker Verd., wenn etwa 20 Mol. Base auf 1 Mol. Salz vorhanden sind. Durch Einw. schwacher Säuren werden Monochromat-Lsgg., schon beim Sättigen mit  $\text{CO}_2$ , aber nicht durch Borsäure, fast vollständig in Dichromat-Lsgg. überführt. [Zahlen im Original.] A. HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 365). Auch in stark konz. Lsg. ist  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  zum Teil schon zu  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  hydrolysiert. Eine Lsg., die genau 2 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol.  $\text{CrO}_3$  enthält, ist ziemlich stark orange gefärbt, und wird rein gelb erst durch einen ganz beträchtlichen Überschuf an Ammoniak. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 413). Dichromat-Lsgg. werden nicht nur zu saurem Monochromat hydrolysiert, sondern auch zum Teil in Trichromat und Monochromat gespalten. Lsgg. von Dichromat in Essigsäure sowie von Chromtrioxyd in W. sind von gleich verd. Dichromat-Lsgg. optisch [Zahlen im Original] nicht wesentlich verschieden; stark saure Lsgg. in wss.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dagegen sind schon sichtbar dunkler und weichen auch optisch von obigen Lsgg. um so stärker ab, je stärker sauer sie sind, wohl weil durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das obige Gleichgewicht zu Gunsten der Trichromsäure verschoben wird. Dabei wird Monochromsäure entweder zu Di- oder Trichromsäure anhydriert oder vielleicht auch von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einem Chromylsulfat bzw. einer Chromschwefelsäure  $\text{HO.SO}_2.\text{OCrO}_2\text{OH}$  gebunden. HANTZSCH (a. a. O., 368). Lsgg. der Schwermetaldichromate zerfallen beim Eindampfen teilweise in Mono- und Polychromate, von denen sie nur schwierig zu trennen sind. Bei den Salzen der Metalle, deren an O reicheres Oxyd beständiger als das an O ärmere ist, treten infolge der Oxydation durch  $\text{CrO}_3$  Nebenprodd. auf. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 7). Man erhält II. Dichromate der Schwermetalle in Kristallen aus den überschüssigen Karbonaten und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. und Verdunsten des Filtrats in der Leere bei niedriger Temp. J. SCHULZE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 148). GRÖGER.

Zu S. 370, Z. 11 v. o. — Tri- und Tetrachromate der Schwermetalle sind analog den Dichromaten [s. oben] zu erhalten. GRÖGER.

γ) *Physikalisch-chemische Eigenschaften.* — Zu S. 372, Ende des ersten Absatzes. — Lichtempfindlichkeit der Chromate: MEISLING (*Bull. Acad. Danemark* 1908, Nr. 4, 167; *C.-B.* 1908 II, 1486). — Gültigkeit und Ungültigkeit des Beer'schen Gesetzes in Chromat. Lsgg.: HANTZSCH u. CLARK; HANTZSCH.

Zu S. 374, Ende des ersten Absatzes. — In verd. Lsgg. von Dichromaten (und Chromsäure) sind Hydrochromationen in beträchtlicher Menge zugegen. M. S. SHERILL (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 1641; *C.-B.* 1908 I, 1524). [Vgl. a. unter  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; dagegen oben.]

h) *Konstitution des  $\text{CrO}_3$  und der Chromate.* — Zu S. 375, Z. 7 v. o. — WESCH. [S. vorher.]

Vor Abschnitt F. auf S. 375 ist einzuschalten:

E<sup>1</sup>. *Chromtetroxyd.* — Als soches nicht, wohl aber in Verbb. bekannt. [Vgl. z. B.  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  und unter Cr und K.] Diese spalten durch Säuren einen Teil ihres O als  $\text{H}_2\text{O}_2$  ab; auch in alkal. Lsg. entsteht intermediär  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt in Perchromate über, die ihrerseits bei der Zers. in Ggw. von  $\text{NH}_3$  stets  $\text{CrO}_4$ ,  $3\text{NH}_3$  liefern. Das Cr ist in den Verbb. als sechswertig anzunehmen. E. H. RIESENFELD (*Ber.* 41, 3536; *C.-B.* 1910 II, 1768).

F. *Hypothetische Perchromsäuren.* b) *Ansichten über die Zusammensetzung des in der blauen Lösung vorhandenen Stoffes.* — Zu S. 378, Ende des ersten Absatzes. — Tropft Chromsäure-Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so entsteht immer  $\text{H}_3\text{CrO}_8$ , gleichgültig ob  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 8- oder in 600-fachem Überschusse vorhanden ist und unabhängig von der Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [bei Anwendung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg.]. Tropft umgekehrt  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{CrO}_3$ -Lsg., so bildet sich immer  $\text{HCrO}_5$ , ob nun der Überschuss des  $\text{CrO}_3$  das ein- oder das 100-fache beträgt und unabhängig von der Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Beide Perchromsäuren zerfallen in der wss. Lsg. bald in O und Chromisalze. E. H. RIESENFELD (nach Verss. von A. WESCH) (*Ber.* 41, 2826; *C.-B.* 1908 II, 1156). [Vgl. dagegen SPITALSKY auf S. 376.] Der Reduktionsbetrag der Chromsäure steigt zuerst allmählich mit zunehmender Anfangs-Konz., bis etwa bei 0.2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 0.00543 Mol.  $\text{CrO}_3$  der Grenzbetrag von 28.3% erreicht wird, der sich dann trotz weiterer Vergrößerung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anfangs-Konz. bis auf das Zehnfache nicht mehr ändert. Chromsäure-Lsgg., in welchen von vornherein mehr als 28.3% ihres Cr zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduziert wurden, werden durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  wieder zurückeroxydiert; auch hier steigt mit wachsenden Anfangs-Konz. des  $\text{H}_2\text{O}_2$  der Oxydationsbetrag allmählich an, bis bei etwa 0.6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 0.00545 Mol. Gesamt-Cr wieder das Grenzverhältnis von 28.3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erreicht wird. Da im Verlaufe der katalytischen Zers. des  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Chromsäure-Lsg. vorübergehend die bekannte blaue Farbe annimmt, die nach 1 bis 2 Minuten in die rotbraune Farbe übergeht, so scheint hierbei zunächst  $\text{H}_3\text{CrO}_4$  gebildet zu werden, die unmittelbar darauf in  $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{H}_2\text{O}$  und O zerfällt. Die Rkk. sind wahrscheinlich  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{\text{IV}} + 7\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{\text{IV}} + 11\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$  und  $2\text{Cr}^{\text{IV}} + 11\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_7^{\text{IV}} + 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{O}_2 + 8\text{H}^+$ . [Weiteres, Gleichgewichtskonstante und Einzelheiten im Original.] E. SPITALSKY (*Z. anorg. Chem.* 69, (1910) 179; *C.-B.* 1911 I, 378).

## Chrom und Stickstoff.

A. *Chromnitride.* — Gleich hier hinter ist auf S. 379 einzufügen:

a<sup>0</sup>. *Allgemeines.* — Der beim Erhitzen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhaltene Rückstand enthält eine Verb., die mit W. N entwickelt, wahrscheinlich ein Nitrid. FRANKFORTER, ROEHRICH u. MANUEL (*J. Am. Chem. Soc.* 32, 178; *C.-B.* 1910 I, 997). — Cr und N bilden nur feste Lsgg., keine chemischen Verbb., denn der spez. Widerstand (bei

Zimmertemp.) ist von der Größenordnung desjenigen des reinen Metalles. SHUKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 40; *C.-B.* **1910** I, 1221).

a) CrN. *Eigenschaften.* — Zu S. 379, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Das nach SCHRÖTTER dargestellte wird vom gewöhnlichen Hufeisenmagneten nicht, von einem großen Elektromagneten schon bei 2 bis 2.5 Amp. deutlich angezogen. WEDEKIND u. VEIT (*Ber.* **41**, 3769; *C.-B.* **1908** II, 1915).

b) Cr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. — Zu S. 380, Abschnitt A, b). — Aus Cr und NH<sub>3</sub> bei 850°. — Schwarz. Sehr indifferent. Verglüht beim Erhitzen an der Luft. Schm. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydiert leicht. Konz. HNO<sub>3</sub> oder Königsw. greifen langsam an. Alle übrigen Agentien ohne Wirkung. HENDERSON u. GALLETLY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 15).

D. *Chromoxyde mit Ammoniak.* — So lies auf S. 381, Abschnitt D., und füge zu. — [Über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CrO<sub>3</sub>, 2NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O vgl. die Zers. des (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (S. 1336).]

*Auf S. 382 ist hinter Abschnitt H. einzufügen:*

H<sup>1</sup>. (NH<sub>4</sub>O)<sub>6</sub>(CrO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>. [*Ammoniumchromylchromat.* 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2CrO<sub>2</sub>, 3CrO<sub>3</sub>.] — Aus dem amorphen braungelben Prod., das bei der Einw. von feuchtem NH<sub>3</sub>-Gas auf die äth. Suspension von (CrO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub> [S. 1346] entsteht, beim Auswaschen mit W. unter Verlust von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und Chromchromat. — Braungelbes Pulver. Zers. sich oberhalb 90° explosionsartig in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, N und Wasser. — Gef. 39.9% Glühverlust bei Rotglut, 41.2 Cr, 2.56 : (Cr : NH<sub>3</sub>) (ber. 39.2, 41.6, 2.55). PASCAL (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1463; *C.-B.* **1909** II, 178).

J. *Ammoniumchromate.* b) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. — Zu Z. 7 von Abschnitt J, b) auf S. 382. — Man fügt überschüssiges NH<sub>3</sub> zu h. konz. Lsg. von käuflichem reinem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und kühlt langsam ab. Beim Eindunsten erhält man bei allen Temp. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 173). Man versetzt die Lsg. von 400 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 1200 g W. von etwa 30° mit der ber. Menge NH<sub>3</sub>, D. 0.91, wobei die Temp. auf etwa 60° steigt, und läßt im dicht verstopften Kolben mehrere Tage bei Zimmertemp. stehen. Neben der gesättigten Lsg. wird eine geringe Menge festen Salzes erhalten. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 412).

Zu S. 383, Z. 2 v. o. — Kristallographisches auch bei G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 77 [korrigierte Angaben aus (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 173).]

Zu S. 383, Z. 6 v. o. — Gesättigte Lsgg., die weder freies NH<sub>3</sub> noch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aufweisen, werden wie oben erhalten. Vermischt man entsprechend konz. Lsgg. von CrO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub>, so wird infolge der starken Erhitzung stets ein Teil des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch NH<sub>3</sub> reduziert. Konzentrieren verd. Lsgg. ist ohne Verlust an NH<sub>3</sub> nicht durchführbar. GRÖGER.

Zu S. 383, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Ist in verd. Lsg. etwa zu 2.7<sup>0/10</sup> hydrolysiert. Aus den Bestt. der mol. Leitfähigkeit bei 18° und ihrem Grenzwert 141.3 ergibt sich die Dissoziationskonstante bei 18° zu 5.7 × 10<sup>-7</sup>; aus der Verteilung von NH<sub>3</sub> zwischen Chloroform und W. einerseits, zwischen Chloroform und wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> andererseits, bei 18° zu 6.2 × 10<sup>-7</sup>, bei 25° zu 7.4 × 10<sup>-7</sup>. M. S. SHERILL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 1524).

Zu S. 383, Z. 9 des zweiten Absatzes. — Auch sehr konz. Lsg. enthält (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [vgl. S. 1333]. GRÖGER.

Zu S. 383, Z. 13 des zweiten Absatzes. — Sehr unbeständig; verliert an der Luft ziemlich schnell 1 Mol. NH<sub>3</sub> und geht in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> über. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 173).

Zu S. 383, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Verhält sich bei langsamem Erhitzen wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. [S. 1336.] W. CRAVEN BALL (*J. Chem. Soc.* **95**, 87; *C.-B.* **1909** I, 61).

Zu S. 383, Ende des vorletzten Absatzes. — Reines festes Salz ist nicht im Handel. — *Doppelchromate* werden durch Fällung in möglichst konz. Lsgg. erhalten.

Man tropft in 50 ccm gesättigter Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  [s. oben] 10 ccm 2 n. oder k. gesättigter Lsg. des andern Metallsalzes, läßt den Nd. längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, saugt auf gehärtetem Filter vor der Pumpe schnell ab, preßt sofort auf porösem Thon die Hauptmenge der Mutterlauge ab und trocknet auf einer zweiten Thonplatte bei gewöhnlicher Temp. an der Luft. Aus dem Gehalt dieser „Rohniederschläge“ an Ammoniumsalsen und aus der Zus. der Mutterlauge ergibt sich die Zus. der „Reinniederschläge“. So werden die Doppelsalze mit Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Ni, Co, Cu<sup>+</sup>, Ag, Hg<sup>+</sup> erhalten. — W. zers. — Von den Metallen, die keine  $\text{NH}_3$ -Verbb. bilden, geben Sr, Ba, Pb wasserfreie Doppelsalze (wie auch mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), Ca und Mg solche mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (K-Salze mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ); die Metalle, die  $\text{NH}_3$ -Verbb. bilden, geben meist  $\text{NH}_3$ -Verbb. der Doppelchromate, mit Ausnahme von Ag ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dagegen Verbb. der allgemeinen Formel  $\text{K}_2\text{M}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Einige der Fremdmetalchromate polymerisieren sich bei B. der Doppelverbb. vielleicht. Konstitution der  $\text{NH}_3$ -Verbb. jedenfalls, gemäÙ BRIGES (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 249):  $[\text{R}_2\text{CrO}_4 = \text{M}(\text{NH}_3)_2] \text{CrO}_4$ . GRÖGER.

c)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . — Zu S. 383, Z. 2 v. u. — D. 2.150. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 306).

Zu S. 384, Z. 17 v. o. — Bei der Zers. durch Hitze enthalten die gasigen Zers.-Prodd. immer beträchtliche Mengen O und Oxyde des N. Der feste Rückstand ist nicht homogen. Er enthält braune Flocken und gibt bei Rotglut W. ab. Erhitzt man vorsichtig an der Luft, ohne die Entzündungstemp.  $190^\circ$  zu erreichen, so tritt langsame Zers. unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs ein. Das Endprod. ist  $2\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [S. 1331]. Beim Erhitzen unter Ausschluß des Luftsauerstoffs entsteht  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  [S. 1329]. HOOTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 27; *C.-B.* **1908** II, 146). Zers. sich bei  $185^\circ$  bis  $205^\circ$  langsam unter Dunkelwerden und Entweichen von N,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ ; nach 6 Tagen erhält man einen schwarzen Rückstand von der annähernden Zus.  $3\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Unterbricht man das Erhitzen, wenn ungefähr die Hälfte des N fortgegangen ist, so läßt sich ein unl. schwarzes Prod. isolieren, das der Zus.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nahe kommt. Ammoniumchromat und -trichromat verhalten sich ähnlich. W. CRAVEN BALL (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 136; *C.-B.* **1909** I, 61; *J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 87).

Zu S. 384, Ende von Abschnitt c). — Gef. in einem Prod., das durch Mischen verd. Lsgg. von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CrO}_3$ , Verdampfen zur Kristallisation und Umkristallisieren dargestellt war, 13.55%  $\text{NH}_3$ , 79.38  $\text{CrO}_3$  (ber. 13.53, 79.33). GRÖGER.

d)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ . — Zu S. 384, Z. 8 von Abschnitt d). — Darst. analog der des Kaliumsalzes. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 25).

Zu S. 385, Z. 3 v. o. — Über die langsame Zers. durch Hitze vgl.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Zu S. 385, Ende von Abschnitt d). — Gef. 11.0%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 87.27  $\text{CrO}_3$ , Summe 98.27 (ber. 11.47, 88.53). WYROUBOFF.

K. Stickstoffhaltige Derivate von Perchromsäuren. b)  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ . a) Darstellung. — Zu S. 390, Darst. (3) im ersten Absatz. — 250 ccm 3% ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (möglichst frei von Al) werden mit 125 ccm konz.  $\text{NH}_3$  versetzt und darin bei Zimmertemp. allmählich 30 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  gelöst. Ausbeute etwa 1.5 g. [Andere Vorschrift mit 30% ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Original.] — A. WESCH (*Über Chromsäurederivate, Dissert., Freiburg i. B. (Offenbach a. M.) 1908*[?], 19).

d)  $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ . Rotes Ammoniumperchromat. — Zu S. 393, Z. 5 v. u. — Man arbeitet wie bei b) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und filtriert den Nd. unmittelbar nach dem Auftauen des gefrorenen Gemisches (etwa 2 Stunden) ab. Gute Ausbeute. WESCH (*Dissert.*, 20).

Zu S. 394, Z. 6 v. u. im ersten Absatz. — Die wss. Lsg. wird schon bei  $0^\circ$  merklich zers. In 0.3 n.  $\text{NH}_3$ -Lsg. Gefrierpunktserniedrigung 0.076 und 0.050, also Mol.-Gew. gef. 129 und 98 (ber. 78). Demnach etwas schwächer disso-

ziiert als das K-Salz, doch ist die Dissoziation möglicherweise durch die  $(\text{NH}_4)$ -Ionen zurückgedrängt. Leitfähigkeit (spez. Leitfähigkeit des  $\text{NH}_3$  0.000582. Hinter den Zahlenwerten des Widerstandes ist in Klammern die Zahl der Einzelbeobachtungen angegeben, aus denen der angeführte Mittelwert gebildet wurde) [im Übrigen vgl. beim K-Salz]:

$\varphi$	W	K	A
9900	113.2 (10)	0.001892	18.73
19800	168.7 (7)	0.001078	21.70
39600	238.4 (13)	0.000593	23.48

BORCHERS bei RIESENFELD (*Ber.* **41**, (1908) 3941).

L. *Chromnitrate*. — So lies auf S. 395 im Abschnitt L. und füge sofort an:

L<sup>1</sup>.  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Aus der stark salpetersauren Lsg. von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durch Eindampfen auf der Asbestplatte, später auf dem Wasserbade und zweimaliges Auflösen und Wiedereindampfen der hinterbleibenden dunkelbraunen stark hygroskopischen M. in abs. A. — Kristallinische M. von starkem Glanze, als wenn sie mit Lack überzogen wäre. Beim Erwärmen auf dem Platinblech entweicht N, was auf Anwesenheit von Nitrogruppen schließen läßt. Licht- und luftbeständig, d. h. die Kristalle ziehen Luftfeuchtigkeit an ohne zu zerfließen [vgl.  $\beta$ ]. — Gef. 50.94 und 51.72%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ber. 52.92). [Über den zu geringen Chromgehalt vgl. das Original.] JOVITSCHITSCH (*Monatsh.* **30**, 47; *C.-B.* **1909** I, 905).

$\beta$ ) Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Verb.  $\alpha$ ) zieht an der Luft ohne zu zerfließen in 11 bis 12 Tagen 17.39% bzw. 17.35%  $\text{H}_2\text{O}$  an (ber. 17.46). JOVITSCHITSCH.

L<sup>2</sup>. *Chrominitrate*. — So lies auf S. 395 statt „L. *Chrominitrate*“.

b) *Normal*.  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 396, Z. 11 v. o. — Molekulare Leitfähigkeit

nach JONES u. JACOBSON (*Am. Chem.*

A. P. WEST u. H. C. JONES (*Am.*

*J.* **40**, (1908) 555).

*Chem. J.* **44**, (1910) 535).

v	0°	10°	25°	35°	35°	50°	65°
2	87.17	112.1	154.7	183.6	(4) 228.2	289.7	365.2
8	117.6	153.1	214.0	256.5	263.0	334.7	419.4
16	129.7	169.7	238.8	287.4			
32	138.5	181.9	258.1	312.6	321.4	414.8	519.1
128	149.0	198.9	286.2	350.7	395.0	517.6	663.2
512	188.7	253.0	370.2	459.4	473.2	627.6	809.0
1024	203.0	274.0	412.9	511.8			
2048	210.4	295.3	438.0	550.9	554.3	732.6	937.4

[Temp.-Koeffizienten im Original.]

Prozentuale Dissoziation nach JONES und JACOBSON:

v	2	8	16	32	512	1024	2048
0°	41.4	55.9	61.6	65.8	70.8	89.7	100.0
10°	38.0	51.9	57.5	61.8	67.4	85.7	100.0
25°	35.3	48.9	54.5	58.9	65.3	84.5	100.0
35°	33.3	46.6	52.2	56.8	63.7	83.6	100.0

## Chrom und Schwefel.

D. *Chromidithionate*. b) *Normales*.  $\text{Cr}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 401, Z. 10 v. o. — Dadurch, daß eine Fläche des Oktaeders vorherrscht, meist tafelförmig. A. FOCK (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 341).

E. *Chromsulfate*. II. *Chromisulfate*. a) *Basische*. — Gleich hier hinter ist auf S. 401, Z. 4 v. u. einzufügen:

$\alpha^0$ ) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Man erhält die Lsg. einer alkalischfreien *schwach basischen* Verb., wenn man die Lsg. von 25 g  $\text{CrO}_3$  in  $\frac{1}{2}$  l W. mit 20 g

konz.  $H_2SO_4$  versetzt, auf dem Wasserbade durch A. reduziert (etwa 15 ccm in kleinen Anteilen zugeben; die Rk. ist zu Ende, wenn das Filtrat von der Fällung durch  $NH_3$  nicht gelb ist), stark einengt, Aldehyd und A. vertreibt und mit W. verd. — *Stark basische Lsgg.* lassen sich so nicht darstellen, da bei zu geringer Menge  $H_2SO_4$  die Reduktion nicht vollständig ist. Man erhält sie, indem man mit  $Ba(OH)_2$ -Lsg. von bekanntem Gehalte bis zur gewünschten Basizität fällt und von  $BaSO_4$  abfiltriert. So bereitete und mehrere Tage dialysierte Lsg. hat kolloides (opalisierendes) Aussehen. Sie gibt mit Lsgg. von Gerbstoffen, außer mit dem von Fichte, Trübung oder Fällung; mit stark verd. Lsgg. und NaCl enthaltender Gelatine starke Trübung, unter Umständen flockige Fällung, selbst dann, wenn die Gerbstoff-Lsg. bei Abwesenheit von Cr mit Gelatine-NaCl-Lsg. nicht mehr reagiert. E. STIASNY (*Gerber* 33, (1907) 124).

β)  $Cr_2O_3, SO_3$ . — Gleich hier hinter lies auf S. 402:

β<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Nun folgt der zweite Absatz auf S. 402 und dann:

β<sup>2</sup>) *Mit 10 Mol.  $H_2O$* . Bzw.  $[Cr(OH)_2(OH)_4]_2SO_4$ . *Dihydroxotetraquochromosulfat*. — 1. Zu einer Lsg. von 20 g Chromalaun und 30 g  $Na_2SO_4$  in 300 ccm Wasser werden unter gutem Umrühren tropfenweise 10 g Pyridin gesetzt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stündigem Absetzen wird die Verb. abfiltriert, gut mit k. W., dann mit A. und Ae. gewaschen und im Exsikkator über  $H_2SO_4$  getrocknet. Ausbeute 6 bis 8 g. — 2. Aus einer frisch bereiteten, verd. Lsg. von  $Cr(C_2H_3O_2)_3 \cdot 6H_2O$  [S. 1351] durch Zusatz von  $Na_2SO_4$ , Waschen mit W. und Trocknen über  $H_2SO_4$ . Ausbeute recht gut. — Kleinkristallinisch, hellgrün. Fast unl. in W. Setzt sich mit anorganischen und organischen Säuren zu  $CrX_3 \cdot 6H_2O$  um. Diese Verbb. sind mit den anorganischen Säuren die bekannten, mit den organischen Säuren verschieden gefärbt: Formiat graugrün, Acetat blauviolett, Propionat zart türkisblau, Butyrat silbergrau, mit zunehmender Größe des Fettsäurerestes von abnehmender Beständigkeit (das Butyrat zers. sich nach einigen Tagen von selbst), l. in viel W. blaugrün infolge hydrolytischer Spaltung, durch Verreiben mit Mineralsäuren zersetzlich. A. WERNER (*Ber.* 41, (1908) 3447).

	Berechnet	WERNER Gefunden	
		nach (1)	(2)
Cr	25.20	25.25	25.18
S	7.78	7.91	7.83

Auf S. 403 ist vor ζ) einzufügen:

εα)  $4 Cr_2O_3 \cdot 9SO_3 \cdot 33H_2O$ . — Die Marke „in lamellis“ gibt beim Erhitzen eine komplizierte Zers.-Kurve [vgl. Original]. K. FRIEDRICH (*Metall.* 7, (1910) 323).

b) *Normales Chromisulfat*.  $Cr_2(SO_4)_3$ . 2. *Wasserhaltige normale Sulfate*. α) *Violettes Sulfat*. *Darstellung*. — Zu S. 404, Darst. (3) unter b, 2, α). — Dieselbe Vorschrift geben Th. W. RICHARDS u. F. BONNET (*Z. physik. Chem.* 47, 29; *C.-B.* 1904 I, 859) an.

Zu S. 405, Ende des ersten Absatzes. — 8. In Lsgg., welche die zur Darst. der Chrompolyschwefelsäuren [S. 1339] nötigen Mengen von grünem  $Cr_2(SO_4)_3$  und  $H_2SO_4$  enthalten und auf dem Wasserbad konz. worden sind, wandelt sich bei 3 bis 4tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. die grüne Verb. in die oktaedrischen Kristalle des violetten Sulfats um, was wahrscheinlich auf den hydratisierenden Einfluß der verd.  $H_2SO_4$  zurückzuführen ist. P. MARTINEZ STRONG (*Compt. rend.* 150, 1172; *C.-B.* 1910 II, 139).

*Eigenschaften*. — Zu S. 405, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Die Dissoziation ist:  $Cr_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Cr(SO_4)_2 + SO_4^{--}$ . H. G. DENHAM (*Z. anorg. Chem.* 57, 361; *C.-B.* 1908 I, 1669).

Zu S. 406, hinter Z. 22 v. o. — Wird in verd. Lsgg. im allgemeinen stärker hydrolysiert als  $Al_2(SO_4)_3$ , POWARNIN (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1014;

C.-B. 1910 I, 240); 1.4 mal stärker. DENHAM. Durch Ggw. überschüssiger  $\text{SO}_4^-$ -Ionen wird die Hydrolyse stärker zurückgedrängt als durch Ggw. von  $\text{Cl}^-$ . Sie wird ebenfalls zurückgedrängt durch A. und Formalin. Saccharose scheint keinen Einfluß auszuüben. [Näheres im Original.] POWARNIN.

Zu S. 406, Z. 29 v. o. — Absorptionsspektrum. JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* 10, 499); C.-B. 1909 II, 961).

β) *Grüne Sulfate. Eigenschaften.* α) *Sulfate nach Darst. (1) und (2).* — Zu S. 407, Ende. — Das grüne Sulfat hat das doppelte Mol.-Gew. wie das violette und enthält ein komplexes Kation. Formel wahrscheinlich  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ . Ist in wss. Lsg. stark hydrolysiert, in konz. in  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4]\text{SO}_4(\text{OH})_2$ , in verd. in  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{OH})_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Umwandlung des violetten in das grüne Sulfat erfolgt nach:  $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = [\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ . DENHAM.

ββ) *Sulfate nach Darstellung (3); COLSONS Sulfate.* — Zu S. 408, Ende des dritten Absatzes. — Man hat zwei Reihen von kondensierten Sulfaten zu unterscheiden: die Polymeren des normalen nur in der Lsg. vorhandenen,  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2]_n$ , welche die festen Verb. darstellen, und Pentasulfate. Durch Erhitzen der Lsgg. des gewöhnlichen violetten  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  erhält man das Pentasulfat  $\text{SO}_4\text{H}(\text{CrSO}_4)_2\text{-O}(\text{CrSO}_4)_2\text{-OH}$ , in dem vier der  $\text{SO}_4^-$  Radikale maskiert sind. Bei anhaltendem Kochen hydrolysiert es sich, und man erhält bei plötzlicher Abkühlung  $\text{SO}_4\text{Cr-O-O-Cr}(\text{SO}_4)_2\text{-O-CrSO}_4$ . Nach der auf S. 403 unter  $\eta''$ ) angegebenen Darst. erhält man beim langsamen Kristallisieren der Lsg. an trockner Luft ein drittes Isomeres  $\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , in dem drei  $\text{SO}_4^-$  Radikale maskiert sind. A. COLSON (*Bull. soc. chim.* [4] 3, 90; C.-B. 1908 I, 1921). [Vgl. a. unter δ).]

d) *Chromschwefelsäuren und Chromsulfochromsäuren von RECOURA.*

1. *Chromschwefelsäuren.* — Zu S. 412, vor Abschnitt 2. — Erhitzt man die Lsg. des grünen  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so scheidet sich eine Verb. ab, die 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und 3 Mol. Säure enthält und nach ihrem Verhalten ein sechswertiger Alkohol  $[\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{OH})_2(\text{SO}_2)_3](\text{OH})_6$  ist. Sie gibt durch Esterifizieren mit 1, 2 und 3 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die drei Chromschwefelsäuren von RECOURA, mit 4 oder 5 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $120^\circ$  die energische zweibasische Säure ohne A.-Charakter, die Sulfochromsäure. Letztere,  $[\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2(\text{SO}_2)_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ , und die Chromschwefelsäure  $[\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{OH})_2(\text{SO}_2)_3](\text{OH})_4\text{SO}_2\text{O}(\text{OH})_2$  gehen durch Ein- und Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$  leicht ineinander über und liefern bei Zers. mit  $\text{NaOH}$  in Ggw. von 1 At. Cu beide  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Durch Fällung des violetten  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  mit Sulfochromsäure entsteht ein wirkliches Salz:  $[\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2(\text{SO}_2)_4\text{O}_2](\text{OH})_6\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ . G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [8] 13, 523; C.-B. 1908 I, 1756).

e) *Chrompolyschwefelsäuren und Sulfochromhydrat.* 1. *Chrompolyschwefelsäuren.* — Zu S. 413, Z. 9 v. o. — Die meisten Metallsalze werden durch wss. Lsgg. von Chrompolyschwefelsäuren gefällt, d. h. eigentlich fällen die Salze die kolloiden Chrompolyschwefelsäuren aus. Ihre Kolloidität zeigen diese Säuren auch durch ihre Koagulation durch Mineralsäuren und durch Wärme. Die Ultramikroskopie ihrer wss. Lsgg. zeigt die Ggw. zahlreicher glänzender Teilchen von charakteristischer Brownscher Bewegung. Die Lsgg. sind als negative Kolloide anzusehen, da sie durch  $\text{NH}_3$  nicht gefällt werden. — Als Kern der Chrompolyschwefelsäuren ist das Sulfochromhydrat  $[\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_4](\text{OH})_2$  zu betrachten, das aus den Säuren beim Erhitzen auf  $140^\circ$  bis  $150^\circ$  entsteht. P. MARTINEZ STRONG (*Compt. rend.* 150, 1172; C.-B. 1910 II, 139).

III. *Chromtrioxyd mit Schwefelsäure. Bzw. Chromylsulfat.*  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$ . *Bzw.*  $\text{CrO}_2 \cdot \text{SO}_4$ . — So lies im Anfang des letzten Abschnitts auf S. 414 und füge dann gleich an:

a) *Wasserfrei.* — 4.277 g sorgfältig gereinigtes  $\text{CrO}_3$  werden mit 8 g  $\text{SO}_3$  im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf  $75^\circ$  erhitzt. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  scheint Neigung zur B. eines Disulfochromsäureanhydrids zu bestehen. — Gelbe, etwas bräunliche M., durchsetzt mit grünen Punkten von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Zers. sich mit

W. oder Wasserdampf der Luft sofort unter starker Erwärmung in  $H_2CrO_4$  und  $H_2SO_4$ . — Konstitutionsformel:  $SO_2 \cdot O_2 \cdot CrO_2$ . — Gef. 55.38%  $CrO_3$ , 44.62  $SO_3$  (ber. 55.57, 44.43). A. PICTET u. G. KARL (*Arch. phys. nat.* [4] **26**, (1908) 437; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 1114; *C.-B.* **1909**I, 341).

b) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . Bzw.  $CrO_3, H_2SO_4$ . — Nun folgen die Angaben unter III. auf S. 414.

### Chrom, Schwefel und Stickstoff.

Auf S. 417 ist hinter den 2. Absatz einzufügen:

D<sup>1</sup>. *Ammoniumsulfat mit Ammoniumchromat.* — Läßt man durch Abkühlen ein Gemenge von  $(NH_4)_2SO_4$  im Überschuß und  $(NH_4)_2CrO_4$  kristallisieren, so erhält man leicht kleine Nadeln, die teils rhombisch (wie  $(NH_4)_2SO_4$ ), teils monoklin (wie  $(NH_4)_2CrO_4$ ) sind. Die erste Form kommt Gemengen mit 50%  $(NH_4)_2SO_4$  (für 1 Mol. ber. 46.42), die zweite solchen mit wenigstens 86%  $(NH_4)_2CrO_4$  (ber. für 6 Mol. 87.36) zu. Zwischen diesen beiden äußersten Grenzen scheinen keine Mischungen zu existieren. Einmal wurden über Nacht zwei Sorten von Kristallen erhalten; die blässeren waren rhombisch und enthielten 50.72%  $(NH_4)_2SO_4$ , die anderen monoklin mit 86.1%  $(NH_4)_2CrO_4$ . Die monokline Form ist also außerordentlich unbeständig in der  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., die rhombische ziemlich beständig in der  $(NH_4)_2CrO_4$ -Lsg. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 85).

### Chrom und Fluor.

A. *Chromfluoride.* b) *Chromifluorid.*  $CrFl_3$ . β) *Wasserhaltig.* — Gleich hier hinter lies auf S. 420. — 1. *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Nun folgt der erste Absatz unter β), hinter den einzufügen ist:

2.  $CrFl_3, 3H_2O$ . Bzw.  $[Cr(OH_2)_6](CrFl_6)$ . *Hexaquochromhexafluorochromiat.* — 1. Erhitzt man  $CrFl_3, 6H_2O$  mit W. auf dem Wasserbad, so geht ein Teil in Lsg., während der ungelöste Teil nach einiger Zeit einen Farbumschlag nach grün zeigt. Der ungelöste Teil ist die Verb. — 2. Aus der Verb.  $2CrFl_3, 7H_2O$  durch Erhitzen auf  $105^0$ . A. WERNER u. N. COSTACHESCU (*Ber.* **41**, (1908) 4242).

	WERNER u. COSTACHESCU	
	Berechnet	Gefunden
Cr	31.94	31.86    31.82
Fl	34.94	34.79

3.  $CrFl_3, 3\frac{1}{2}H_2O$ . — So lies auf S. 420 statt „1.  $2CrFl_3, 7H_2O$ “ und füge dann ein. — Existiert in zwei isomorphen Formen. WERNER u. COSTACHESCU.

3<sup>a</sup>.  $[Cr(OH_2)_6]CrFl_6, H_2O$ . *Hexaquochromhexafluorochromiatmonoehydrat.* — Aus wss. Lsg. von 2.20 g  $(NH_4)_3CrFl_6$  auf Zusatz von 2.67 g  $CrFl_3, 6H_2O$ . — Bläßgrüne perlmutterglänzende leichte Kriställchen. Unl. in W. Das siebente [bzw.  $\frac{1}{2}$ ] Mol.  $H_2O$  ist lose gebundenes Esohydrat-W., das bei  $105^0$  unter Hinterlassung von  $CrFl_3, 3H_2O$  entweicht. WERNER u. COSTACHESCU.

3<sup>b</sup>.  $[Cr\overset{Fl}{(OH_2)_3}]_2, H_2O$ . *Trifluorotriaquochrom.* Oder  $[(H_2O)_2Cr\overset{OH}{Fl_3}]H$ . — Es folgt β) 1. von S. 420 und dann hinter Z. 4 daselbst. — Leitfähigkeit:

v	100	500	1000 1
μ	22	26.6	31.0

Auf Zusatz von  $(NH_4)Fl$  zur wss. Lsg. scheidet sich beim Erwärmen  $(NH_4)_3CrFl_6$  aus. WERNER u. COSTACHESCU.

3 <sup>a</sup> .	Berechnet	WERNER u. COSTACHESCU		3 <sup>b</sup> .	Berechnet	WERNER u. COSTACHESCU	
		Gefunden				Gefunden	
Cr	30.27	30.08		Cr	30.27	30.20	
Fl	33.12	32.93		Fl	33.12	33.72	
H <sub>2</sub> O (bis 105°)	5.23	5.38					

4. CrFl<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O. — Hierher Abschnitt β.2. von S. 420.

5. CrFl<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O. *Bzw. Hexaaquochromfluorid*. [Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Fl<sub>3</sub>. — Durch Lösen von 20 g violetter Chrominitrat in möglichst wenig W. auf Zusatz der ber. Menge KFl (8.69 g) in konz. Lsg., Dekantieren, Waschen auf dem Filter, Trocknen zwischen Filtrierpapier und Aufbewahren im Exsikkator während 3 bis 4 Tagen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Violett, kristallinisch. Verliert bei 8-stündigem Erhitzen auf 60° bis 70° 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 24.70%, ber. 24.58). bei höherer Temp. mehr; zum Schluß erfolgt vollständige Zers. Wl. in W., das hydrolysiert. Elektrische Leitfähigkeit der Lsgg. bei 18°:

v	100	500	1000	128	256	512	1024
μ	152.1	196.5	223.0	156.9	176.0	197.4	222.7

Änderungen der Leitfähigkeit mit der Zeit treten nicht ein. Wandelt sich in feuchtem Zustand oder in wss. Lsg. häufig um in CrFl<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O, unter Umständen schon beim Waschen auf dem Filter, besonders leicht beim Zerdrücken mit dem Platinspatel. Wird durch halb verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Hexaaquochromsulfat übergeführt und muß deshalb trotz der niedrigen Leitfähigkeit Hexaaquochromfluorid sein. WERNER u. COSTACHESCU.

	Berechnet	WERNER u. COSTACHESCU	
		Gefunden	
Cr	23.99	24.08	23.95
Fl	26.25	26.25	23.89

6. CrFl<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O. — Wahrscheinlich [Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](OH<sub>2</sub>Fl)<sub>3</sub>. WERNER u. COSTACHESCU. — Zu Z. 2 des Abschnitts β.3. auf S. 420. — Entsteht häufig aus feuchtem oder in W. gelöstem CrFl<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O. WERNER u. COSTACHESCU.

Zu S. 420, Z. 4 des Abschnitts β.3. — Gibt beim Verreiben mit halbverd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hexaaquochromsulfat. Muß daher nach: [Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Fl<sub>3</sub>,3H<sub>2</sub>O als Esotrihydrat der Hexaaquochromreihe aufgefaßt werden. WERNER u. COSTACHESCU.

## Chrom, Fluor und Stickstoff.

A. *Ammoniumchromfluoride*. b) 3NH<sub>4</sub>Fl.CrFl<sub>3</sub>. — Zu S. 421, vor Z. 2 v. u. — Gef. 23.83, 23.81% Cr (ber. 23.68). WERNER u. COSTACHESCU.

## Chrom und Chlor.

I. *Chromchloride*. A. *Chromchlorid*. CrCl<sub>2</sub>. a) *Wasserfrei*. — Zu S. 422, hinter Darst. (4) im Abschnitt I, A, a). — 4<sup>a</sup>. Man erhitzt CrCl<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O auf 180° in der Leere. W. A. KNIGHT u. E. M. RICH (*J. Chem. Soc.* **99**, (1911) 89).

Zu S. 422, Z. 1 des vorletzten Absatzes v. u. — Nach (4<sup>a</sup>) weiß, amorph (?). KNIGHT u. RICH.

Zu S. 422, Z. 2 v. u. — Ll. in W. von Zimmertemp. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1889) 38).

Zu S. 423, Z. 4 v. u. im ersten Absatz. — So gut wie unl. in Ae.; zll. in abs. A., Methylalkohol, Acetaldehyd. Abs. Methylalkohol ionisiert mehr als A. und Aceton. Die katalytische Wrkg. des CrCl<sub>2</sub> auf die Umwandlung des violetten in das

grüne Chromchlorid ist am größten in W., kleiner in abs. A. und Methylalkohol; in Aceton wird nur etwa halb so viel wie in W. umgewandelt. ROHLAND (a. a. O., 39, 41). — Die Zers. des  $\text{CrCl}_3$  am platinieren Platinblech:  $2\text{Cr}^{++} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{+++} + \text{H}_2$  verläuft in saurer Lsg. im Temp.-Intervall von  $25^\circ$  bis  $55^\circ$  nach der logarithmischen Gleichung  $0.4343 k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{W - w_1}{W - w_2}$  ( $w_1$  u.  $w_2$  = Vol. in den Zeitaugenblicken  $t_1$  und  $t_2$ ,  $W$  = Gesamt-Vol. des entwickelten H). Der Verlauf der Kurve stellt einen einfachen Diffusionsvorgang dar:  $k$  (die Geschwindigkeitskonstante der Rk.) nimmt mit der Rührgeschwindigkeit  $n$  der Lsgg. zu; der Temp.-Koeffizient der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ( $\%$ ig. Zuwachs pro  $^\circ$ ) beträgt zwischen  $25^\circ$  und  $55^\circ$ :  $2.75\%$ ;  $k$  wird durch Zusatz von Nichtelektrolyten (A. und Rohrzucker) stark vermindert. Durch Steigerung der Konz. von HCl (und durch Zusatz von KCl und  $\text{CaCl}_2$ ) wird die Rk. beschleunigt, dagegen durch steigende Konz. von  $\text{CrCl}_2$  und  $\text{CrCl}_3$  verzögert. Als Erklärung für diese Erscheinung wird die Existenz einer (langsamere als die beiden Komponenten diffundierenden) doppelten Verb. von  $\text{CrCl}_3$  mit  $\text{CrCl}_2$  angenommen, deren Menge durch die obigen Konz.-Änderungen entsprechend vermehrt bzw. vermindert wird. [Wrkg. der „Gifte“ HCN,  $\text{H}_2\text{S}$ , CO, J,  $\text{HgCl}_2$  auf die Rk. im Original; dort auch Deutung des Wesens der beschleunigenden Wrkg. des Platinblechs auf die Rk.] K. JABLONCZYŃSKI (Anz. Akad. Krakau 1908, 398; Abh. Krak. Akad. 48, A. 75; Z. physik. Chem. 64, 748; C.-B. 1908 II, 576).

Zu S. 423, Ende des ersten Absatzes. — Verwendung zur Best. des O-Gehalts in Rauchgasen. VON DER PFORDTEN (Ann. 228, (1885) 112; PYRI-GESELLSCHAFT (Z. Apparatenk. 3, 315; C.-B. 1908 II, 823).

Zu S. 423, Ende von Abschnitt a). — [Analysen des Prod. nach (4<sup>a</sup>) s. bei  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .]

b) *Wasserhaltig*. — So lies im letzten Absatz auf S. 423 und füge dann an:

$\alpha$ ) *Verschiedene Hydrate. Allgemeines*. — In Ggw. der Lsg. verhalten sich die verschiedenen Hydrate so: das dunkelblaue Tetrahydrat ist beständig bis  $38^\circ$ , und geht dann in dunkelgrünes Tetrahydrat über, oder, falls dies nicht erscheint, bei  $51^\circ$  in das Trihydrat. Das dunkelgrüne Tetrahydrat ist von  $38^\circ$  bis  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  beständig und geht dann in Dihydrat über. Das Trihydrat geht bei  $84^\circ$  bis  $85^\circ$  in Dihydrat über und dies bei  $113^\circ$  bis  $115^\circ$  in die wasserfreie Verb. [Diagramm im Original.] Unter den Dampfspannungen der Hydrate selbst gilt: Blaußblaues  $\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (unter  $53.6$  bis  $54.5^\circ$ )  $\rightleftharpoons$  dunkelblaues  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  + weißes  $\text{CrCl}_2$  (über  $53.6^\circ$  bis  $54.5^\circ$ ). — Die Lsg. der Hydrate ist, h., sauer u. konz.: grün; k. und verd.: blau. Messungen der Dampfspannung [Zahlen und Kurven im Original] bestätigen die oben angegebenen direkt beobachteten Übergangspunkte der einzelnen Hydrate in einander. — Das blaue Isomere ist in Lsg. in drei Ionen (Formel  $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot \text{Cl}$ ), das grüne nur in zwei Ionen (Formel  $\text{CrCl} \cdot \text{Cl}$ ) gespalten. [Gefrierpunktsbest. im Original.] KNIGHT u. RICH (a. a. O., 94).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man entzieht dem Tetrahydrat W. bei  $70^\circ$  bis  $80^\circ$ . Weiteres Erhitzen auf  $100^\circ$  wirkt nicht ein. — Lichtgrün, amorph(?). — Das Tetrahydrat verlor 18.63 bzw. 19.86 bzw. 18.89%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  18.48). KNIGHT u. RICH (a. a. O., 89).

$\gamma$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man erhitzt  $\delta$ ) auf etwa  $50^\circ$ , fügt zu der erhaltenen Mischung von blaußblauem  $\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und lichtgrünem  $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  W., wodurch auch der lichtgrüne Teil blaußblau wird, erhitzt auf  $51^\circ$  und trocknet schnell über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . — Blaußblaue Kristalle. — W.-Verlust des Tetrahydrats bei der Darst. des Trihydrats 8.00 bzw. 9.52% (ber. 9.23 für 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ). KNIGHT u. RICH.

$\delta$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Hierzu die Angaben von RECOURA auf S. 423 bis 424 und die folgenden. — *Blaue Modifikation*. Man löst Chromoacetat in konz. HCl in der Leere und bringt die klare Lsg. durch Kochen zur Trockne (doch darf diese Dest. nicht zu lange ausgedehnt, noch über Nacht unterbrochen werden, da sich sonst

gewöhnlich das dunkelgrüne Isomere bildet). Steigt die Temp. nach Beginn des Auskristallisierens auf über  $51^{\circ}$ , so erhält man blaßblaue, lichtgrüne oder weiße Kristalle (Varietäten der blauen Verb.), die bei Ggw. von W. dunkelblau werden. Man wäscht durch wiederholte Dekantation mit reinem Aceton und trocknet zum Schluß mit Ae. Besonders rein nach Wiederfällung aus konz. Lsg. durch konz. HCl. — Dunkelblaue Kristalle. In vielen Monaten unveränderlich (die Lsg. riecht an der Luft sehr unangenehm). Verliert bei  $180^{\circ}$  in der Leere sämtliches  $H_2O$ . — Gef. 55.2 bzw. 55.6% Cl, 37.31 bzw. 35.89  $H_2O$  (ber. 57.6, 36.96). W. A. KNIGHT u. E. M. RICH (a. a. O., 88). [Vgl. a. unter  $\alpha$ ] und RICH (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 215.)]

ε) Mit 6 Mol.  $H_2O$ . — Hierzu die Angaben von MOISSAN auf S. 423 bis 424.

B. *Chromichlorid*.  $CrCl_3$ . a) *Wasserfrei*. α) *Darstellung*. — Zu S. 424, Z. 4 v. u., Darst. (3). — Einfacher als die Anwendung eines Gemenges von Cl und von  $S_2Cl_2$  [nicht  $S_2Cl_2$  wie auf S. 424 bei MATIGNON u. BOUBION fälschlich steht] ist die von  $S_2Cl_2$ . Man leitet  $S_2Cl_2$  über  $Cr_2O_3$  (durch Glühen von gefällttem erhalten), das allmählich von  $400^{\circ}$  auf Rotglut erhitzt wird und läßt in trockenem HCl erkalten. Schnelles und bequemes Arbeiten. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 56).

Zu S. 424, Z. 3 v. u. — Durch Einw. von  $CCl_4$ -Dämpfen auf  $Cr_2O_3$  bei  $580^{\circ}$ . Brauchbare Darst.-Methode. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910**I, 989).

β) *Eigenschaften*. — Zu S. 425, hinter Z. 11 v. u. im Abschnitt β). — Wird durch allmähliches Erhitzen im O-Strom, der mit W.-Dämpfen beladen ist, quantitativ oxydiert zu  $Cr_2O_3$ . Im Anfang wird etwas Chromylechlorid gebildet. BOURION.

γ) *Löslichkeit*. — Zu S. 426, Z. 6 v. o. — Ähnlich wie  $CrCl_2$  wirken Reduktionsmittel ( $SnCl_2$ , von dem 0.280 g (ber. 0.212) 0.5 g  $CrCl_3$  umwandeln,  $Na_2S_2O_3$ ,  $H_2S$ ). P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 42).

Zu S. 426, Anfang des letzten Absatzes. — So gut wie unl. in abs. Methyl- und Äthylalkohol, Acetaldehyd, Äther. P. ROHLAND (a. a. O., 39).

Zu S. 427, Ende des ersten Absatzes. — Die mit Hilfe von  $CrCl_2$  hergestellte Lsg. löst etwas Chromihydroxyd (aus der Lsg. von grünem  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  mit  $NH_3$  k. gefällt und durch Dekantieren gewaschen), wahrscheinlich kolloid und als basisches Chlorid in kleiner Menge, die bei zunehmendem Gehalt an  $CrCl_3$  abnimmt. Man schüttelt 5 Stunden bei Zimmertemp., läßt mehrere Stunden stehen und gießt das trübe Filtrat auf das Filter zurück. 10ccm, die 0.0641, 0.1705, 0.3766 g  $CrCl_3$  enthielten, lösten 0.014, 0.027, 0.035 g  $Cr(OH)_3$ , sodaß das Verhältnis  $Cr(OH)_3 : CrCl_3$  ist = 0.2, 0.16, 0.09. Durch eine Membran diffundiert  $Cr(OH)_3$ . Aus der wie gelöstes  $CrCl_3$  gefärbten Lsg. kann  $Cr(OH)_3$  weder durch zahlreiche Elektrolyte noch durch achttägiges Erhitzen auf dem Wasserbade gefällt werden. H. W. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 44).

Zu S. 427, vor Abschnitt b). — Gef.  $32.72^{\circ}$  Cr (ber. 32.85). BOURION.

b) *Hydrate des  $CrCl_3$* . 2.  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ . α) *Feste Salze*. αα) *Grünes*. — Zu S. 428, Z. 2 v. o. — 6. Aus der bei Ggw. von Spuren  $CrCl_2$  hergestellten Lsg. von a) in W. bei langsamem Verdunsten. ROHLAND (a. a. O., 38).

Zu S. 428, Z. 10 v. o. — Scheint monoklin oder triklin zu kristallisieren. A. JOHNSON (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, II, 114).

Zu S. 429, Z. 12 v. o. — So gut wie unl. in Ae., zll. in abs. Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Acetaldehyd. Methylalkohol dissoziiert ziemlich stark; dagegen ist das Mol.-Gew. in Äthylalkohol und Aceton normal. ROHLAND.

ββ) *Violettes, blaues oder graublaues*. *Eigenschaften*. — Zu S. 429, Anfang des letzten Absatzes. — Ist monomolekular. N. BJERRUM (*Z. physik. Chem.* **73**, 724; *C.-B.* **1910** II, 867).

$\gamma\gamma$ )  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Darstellung.* — Zu S. 430, Z. 9 dieses Absatzes. — Durch nicht zu langes Einleiten von HCl in die gesättigte stark gekühlte Lsg. von  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}$ . WEINLAND u. SCHUMANN (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 176).

*Eigenschaften.* — Zu S. 430, Z. 3 v. u. — Feine Nadeln. Schmutzig blaugrün. Sehr hygroskopisch. WEINLAND u. SCHUMANN.

Zu S. 431, Ende des ersten Absatzes. — In salpetersaurer Lsg. sind etwas mehr als zwei Drittel des Cl fällbar; die Verb. ist daher als *Monochlorochromchlorid* aufzufassen. — Gef. 18.43% Cr, 39.82 Cl (ber. 19.54, 39.90). WEINLAND u. SCHUMANN.

$\beta$ ) *Lösungen der Hexahydrate und Konstitutionsaufklärungen.* — Zu S. 431, Ende des ersten Absatzes von Abschnitt  $\beta$ ). — Wärmetönung der Rk.  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} : 21\,200$  cal.;  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl} = \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} : 9\,600$  cal. BJERRUM.

Zu S. 431, Z. 3 im letzten Absatz. — Absorptionsspektrum von Chromichlorid in Wasser. H. C. JONES u. J. A. ANDERSON (*Carnegie Instit., Publication Nr. 110: Am. Chem. J.* **41**, 163; *C.-B.* **1909 I**, 1460). JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909 II**, 961).

Zu S. 433, Ende des ersten Absatzes. — Molekulare Leitfähigkeit:

$v$	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	116.3	128.7	137.5	152.6	190.6	204.9	214.6
10°	153.7	171.1	184.2	204.5	260.8	280.5	294.3
25°	216.9	243.0	262.9	297.0	384.0	420.5	441.7
35°	261.7	294.5	319.9	365.3	475.4	522.8	553.4

[Temp.-Koeffizienten im Original.] Prozentuale Dissoziation:

$v$	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	54.2	60.0	64.1	71.1	88.8	95.5	100.0
10°	52.2	58.1	62.6	69.5	88.6	95.3	100.0
25°	49.1	55.0	59.5	67.2	86.9	95.2	100.0
35°	47.3	53.2	57.8	66.0	85.9	94.5	100.0

JONES u. JACOBSON (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 355).

Zu S. 433, Ende des zweiten Absatzes. — Methyl- und äthylalkoh. Lsgg. bleiben unverändert rein grün; ebenso wss. bei Zusatz von konz. HCl. Demnach scheint die in wss. Lsg. eintretende Violettfärbung von einem, wenn auch in geringer Menge entstandenen Chromhydroxyd herzurühren. ROHLAND (a. a. O., 401).

Zu S. 436, Ende des dritten Absatzes. — Die dezimillimolaren Konz. der Chromi-Verbb., die in 0.01-mol. Hexaquo-chromichlorid vorhanden sind, wenn x Mol. 0.1275 n. NaOH auf 1 Mol.  $\text{CrCl}_2$  bei 17° zugesetzt sind, betragen:

x	0	0.215	0.373	0.553	0.778	0.913	1.00	1.51	2.19	2.69	2.86	2.96
$\text{CrCl}_2$	92.5	75.2	60.2	42.9	22.9	12.5	9.8	6.6	2.4	0.5	0.1	0.0
$\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$	7.5	22.9	36.7	52.3	69.9	76.2	74.9	57.3	29.2	10.5	4.7	1.2
$\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$	0.0	0.1	0.2	0.6	2.1	4.5	5.5	4.8	3.5	2.1	1.4	0.7
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	0	0	0	0	0	0	2.4	20.5	50.0	69.1	75.2	78.9

Es treten also  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$  und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  als die wichtigsten Prodd. auf, während  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$  höchstens in einer Menge von 6% gebildet wird. N. BJERRUM (*J. physik. Chem.* **73**, (1910) 743). — Die Formel  $\text{Cr}[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für die grüne Verb. konnte durch elektrochemische Messungen der Hydrolyse bestätigt werden. — Die graublaue Verb. hat 2Cr-At. im Mol. (deren Bindung wahrscheinlich ähnlich wie in den Dichromaten ist):  $\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_6$ . Dies ergibt sich aus Messungen der Änderungen der EMKK., welche die wss. Lsg. auf allmählichen Zusatz von NaOH gegenüber einer reinen Lsg. erfährt, und aus der Hydrolyse durch KJ-KJO<sub>3</sub>-Lsg. Es liegt wahrscheinlich ein Oxosalz vor. Die erste Phase der Einw. von NaOH (bis zu 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Cr) führt (Grünfärbung) zu einem Hydroxosalz. J. SAND u. F. GRAMMLING (*Z. physik. Chem.* **62**, 1, 28; *C.-B.* **1908 I**, 1920, 1921).

*Umwandlungen und Gleichgewichte in den Lösungen der Chromichlorid-hexahydrate.* — Zu S. 436, Ende des ersten Absatzes in diesem Abschnitt. — Die wss. grüne Lsg. erleidet beim Erhitzen auf  $185^{\circ}$  im Bombenrohr Hydrolyse. Nach 5 Stunden bildet sich grauschwarzes, vielleicht kristallinisches Pulver, bei  $210^{\circ}$  nach 15 Stunden ein grüner amorpher Nd. (oben schwarzer Beschlag). In grünen Lsgg. von Chromichlorid steigt die Leitfähigkeit (infolge B. blauen Salzes) sofort nach Zusatz einer  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. schnell, während in blauen Lsgg. die Leitfähigkeit fällt, die Farbe in Grün übergeht, und sich schließlich ein grünes, rot fluoreszierendes Sol bildet. H. W. FISCHER (*Habilitations-schrift, Breslau 1908; C.-B. 1909 I, 260*).

Zu S. 438, Ende des zweiten Absatzes. — Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von Dichlorotetraquochromichlorid in n. HCl bei  $18^{\circ}$  0.0016. N. BJERRUM (*Z. anorg. Chem. 63, 140; C.-B. 1909 II, 1202*).

**II. Chrom, Chlor und Sauerstoff.** — A. *Chromioxychloride.* — Hinter  $\alpha$ ) in diesem Abschnitt auf S. 439 ist einzufügen:

$\alpha\alpha$ )  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 7\text{CrCl}_3$ . *Bzw.*  $\text{Cr}_3\text{OCl}_7$ . — Durch Einw. von geschm.  $\text{CrO}_3$  auf  $\text{SiHCl}_3$  bei  $100^{\circ}$  im zugeschm. Rohr. Man trennt den braunen Nd. von der Fl., wäscht mit  $\text{CCl}_4$  und trocknet. — Braunes sehr leichtes, an der Luft sehr veränderliches Pulver. Ll. in W. unter Zers. und B. einer dichroitischen, in der Durchsicht grünen, in der Aufsicht weinroten Flüssigkeit. BESSON u. FOURNIER (*Compt. rend. 148, 1192; C.-B. 1909 II, 104*). [Analysenangaben fehlen.]

$\beta$ )  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 4\text{CrCl}_3$ . — Gleich hier hinter lies auf S. 439. —  $\beta^1$ ) *Wasserfrei.* — Dann füge hinter Abschnitt II, A,  $\beta$ ) an:

$\beta^2$ ) *Mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* *Bzw.*  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ . *Monohydroxochromichlorid.* — Entsteht bei Einw. von NaOH auf die Lsg. von  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . — Monomolekular. Wärmetönung der Rk.  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HCl} = \text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wenigstens 8060 cal. — Enthält direkt an Cr gebundenes OH. Der Gehalt an 5 Mol. Konstitutions-W. ist wahrscheinlich. N. BJERRUM (*Z. physik. Chem. 73, 724; C.-B. 1910 II, 867*). [Vgl. a. bei  $\text{CrCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  (S. 1344).]

$\delta$ )  $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CrCl}_3$ .  $\beta\beta$ ) *Wasserhaltiges.* — Zu S. 439, Ende. — Analog  $\beta^2$ ). Wird nur in kleiner Menge gebildet. Ist  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , *Dihydroxychromichlorid*; unter Berücksichtigung des Gehalts an Konstitutionswasser wahrscheinlich  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$ . BJERRUM.

C.  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . *Chromylchlorid. Bildung.* — Zum ersten Absatz auf S. 441, hinter (7). —  $7^a$ .  $\text{CrO}_3$  reagiert mit einer Lsg. von Cl in  $\text{CCl}_4$  im zugeschmolzenen Rohr bei  $150^{\circ}$  oder  $175^{\circ}$  unter B. von  $\text{COCl}_2$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , das l. in  $\text{CCl}_4$  ist, jedoch durch Fraktionieren leicht davon getrennt werden kann. A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J. 44, (1910) 379*).

Zu S. 441, Ende des ersten Absatzes. — 11. Bei langsamem Erhitzen von  $(\text{CrO}_2)_5\text{Cl}_6$  [S. 1346]. PASCAL (*Compt. rend. 148, 1463; C.-B. 1909 II, 178*).

*Darstellung.* — Zu S. 441, Ende. — Man erhitzt  $\frac{1}{8}$  g-mol. Mengen von  $\text{CrO}_3$  und Acetylchlorid (hiervon 10 g Überschuß) in 100 ccm mit 1ccm Eisessig versetztem wasserfreien  $\text{CCl}_4$  auf dem Wasserbad in einer  $\frac{1}{2}$  l-Flasche am Rückflußkühler zum Sieden und dest. nach Lsg. des  $\text{CrO}_3$ , indem man für je 50 ccm Destillat 50 ccm  $\text{CCl}_4$  nachfüllt. Ausbeute 82.43%. Die Trennung des Chromylechlorids vom  $\text{CCl}_4$  durch fraktionierte Destillation ist praktisch unmöglich. Der feste dunkelgrüne Rückstand in der Dest.-Flasche besteht hauptsächlich aus Chromiacetat und -chlorid. Auch aus  $\frac{1}{2}$  g-mol. Mengen von Acetylchlorid (2 Mol.) und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (1 Mol.) in 500 ccm  $\text{CS}_2$ . Eine Rk. findet erst beim Zufügen einiger Tropfen Eisessig statt, wobei die Fl. tiefrot wird und eine Stunde lang von selbst siedet. Man

bringt den Flascheninhalt in ein Büchner-Filter und wäscht völlig mit  $\text{CS}_2$ . Auf dem Filter bleibt fast nur unangegriffenes  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Im Filtrate sind im ganzen 3.8% Chromylchlorid der nach  $2\text{CH}_3\text{COCl} + (\text{K}_2\text{O})_2\text{CrO}_2 = 2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ber. Menge. H. S. FRY (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 700, 698).

*Chemisches Verhalten.* — Zu S. 445, Ende des dritten Absatzes. — Durch Einw. auf 2.25% ige Kautschuk-Lsg. in trockenem  $\text{CS}_2$  entsteht dunkelbraunes  $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . D. SPENCE u. J. C. GALLETLY (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 190; *C.-B.* **1911** I, 1583).

*Auf S. 445 ist hinter Abschnitt C. einzufügen:*

D. *Andere sauerstoffhaltige Chloride.* a) *Chromylsubchloride.*  $\alpha)$   $(\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2$ . — Beim Erhitzen von  $\beta)$  [s. dort]. PASCAL.

$\beta)$   $(\text{CrO}_2)_5\text{Cl}_6$ . — Durch Einleiten von trockenem NO in durch W. gekühltes  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  nach  $5\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NO} = (\text{CrO}_2)_5\text{Cl}_6 + 4\text{NOCl}$ . Bei Verwendung von CO anstelle von NO verläuft die Rk. langsamer und nur unter Mitwrg. des Sonnenlichtes. Die M. von kleinen Kristallen wird bei  $100^\circ$  in der Leere getrocknet. — Kristallinisches Pulver aus braunen fettglänzenden Kristallen. D. 2.51. Deutlich magnetisch. Verliert bereits bei  $100^\circ$  in der Leere langsam Cl. Zerfällt unter gewöhnlichem Druck bei  $150^\circ$  in  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , Cl und  $(\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2$ , bei  $180^\circ$  und darüber in O und  $\text{Cr}_6\text{O}_9\text{Cl}_4$ . Beim schnellen Erhitzen entsteht vor allem Cl nach  $3(\text{CrO}_2)_5\text{Cl}_6 = 5(\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2 + 8\text{Cl}$ , beim langsamen in der Hauptsache  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  nach  $(\text{CrO}_2)_5\text{Cl}_6 = (\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . An feuchter Luft schnell zerfließlich. L. in W. unter Einw. von Cl zu einer braunen Fl. mit den Eigenschaften der Chromsalze, der  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  und HCl. — Im allgemeinen weniger reaktionsfähig als  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . H bildet in der Hitze zunächst HCl, bei etwa  $200^\circ$  HCl und W. Gasförmiges  $\text{NH}_3$  reagiert bereits in der Kälte unter B. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dämpfen; weiterhin entwickelt sich O, und es bleibt ein Gemisch von CrO u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zurück. Leitet man in eine äther. Suspension der Verb. feuchtes  $\text{NH}_3$ -Gas ein, so verwandeln sich die Kristalle unter Entw. von N in ein Gemisch von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit einem amorphen braungelben Körper [vgl. H<sup>1</sup>. auf S. 1335], was darauf deutet, daß die Verb. ein Säurechlorid ist. S in sd.  $\text{CS}_2$ -Lsg. wirkt nicht ein.  $\text{H}_2\text{S}$  beginnt bei  $150^\circ$  unter Abscheidung von S und B. von HCl zu reagieren, führt bei  $250^\circ$  in HCl,  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  über. Cl reagiert langsam erst über  $150^\circ$ , J bei  $125^\circ$ . Br und sd.  $\text{PCl}_3$  wirken nicht. HBr reagiert von  $150^\circ$  ab unter Entw. von HCl und Br. Alkohol wirkt langsam unter B. von Aldehyd. — Gef. 41.5% Cr, 25.1 O, 33.4 Cl (ber. 44.1, 25.3, 33.6). PASCAL.

b)  $\text{Cr}_6\text{O}_9\text{Cl}_4$ . — Aus  $(\text{CrO}_2)_5\text{Cl}_6$  bei  $180^\circ$ . — Gef. 52.2%, 23.5 Cl (ber. 52.17, 23.74). PASCAL.

c)  $\text{Cr}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ . — Hierher der Abschnitt D. von S. 445.

*Auf S. 445 ist hinter Abschnitt E. einzufügen:*

F. *Chromiperchlorat.* — Kürzere hexagonale Säuren. Polychroismus fast nicht bemerkbar. R. SABOT (*Bull. soc. franç. minér.* **34**, 144; *C.-B.* **1911** II, 1202).

III. Chrom, Chlor und Stickstoff. A. *Chromchlorid-Ammoniake.* — So lies auf S. 445, Z. 4 v. u. und dann weiter:

a) *Chromochlorid-Ammoniake.* —  $\text{CrCl}_2$  nimmt 6 Mol.  $\text{NH}_3$  auf, behält davon im Vakuumexsikkator 3 Mol., die dann wieder aufgenommen werden. Die hellgraue Farbe des trockenen  $\text{CrCl}_2$  wird nach der  $\text{NH}_3$ -Adsorption grünblau. W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4826; *C.-B.* **1910** I, 409).

b) *Chromichlorid-Ammoniak*. — Nun folgen die Angaben auf S. 445 unten.

B. *Ammoniumchromichloride*. — So lies im Anfange von S. 446 und füge dann zu:

a) *Mischkristalle*. — Sowohl k. wie w. Mischung der Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und grünem  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gibt Rosetten, eingeschnürte Würfel und schließlich gute ebenflächige Würfel von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die farblos und völlig isotrop sind. Nach dem Eindampfen der reichlich mit starker  $\text{HCl}$  versetzten Lsg. aber entstehen beim Abkühlen kleine deutlich blaßviolette doppelbrechende in Sektoren geteilte Würfel, die wohl eine Mischung darstellen. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 390). — Mischkristalle aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsgg., die violettes  $\text{CrCl}_3$  enthalten, konnten nicht gewonnen werden. Aber  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsgg., die mit dem grünen  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  versetzt sind, scheiden merklich grün gefärbte, aus optisch negativ einachsigen Anwachspyramiden bestehende würfelförmige Mischkristalle ab, die etwas hygroskopisch sind. — Gef. 1.20% Cr (entsprechend 6.15%  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 64.68 Chlor. A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner.* **1903** II, 113).

IV. Chrom, Chlor und Schwefel. A. *Chromichloridsulfate*. a) *Monomolekulare*.  $\text{CrClSO}_4$  mit Wasser. 1. *Grünes*.  $\text{CrClSO}_4$  mit 1, 6 oder 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gleich hier hinter füge auf S. 448, Z. 5 v. o. ein. — *Monochloropentaquochromisulfat*.  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Zu S. 448, hinter Darst. (5) im Abschnitt IV, A, a, 1). — 6. Man löst Dichlorochromichlorid in gleichen Teilen n. HCl und fällt nach 14 Tagen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ausbeute 30%. N. BJERRUM (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 150).

Zu S. 449, Ende des ersten Absatzes. — Sowohl die genetischen Beziehungen, N. BJERRUM (*Ber.* **39**, 1597; *C.-B.* **1906** II, 94), als auch Farbe, elektrische Leitfähigkeit und Umwandlungsgeschwindigkeit sprechen für die Auffassung der RECOURA'schen Verb. als  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Best. des molaren Extinktionsquotienten der (mit HCl zur Zurückdrängung der Hydrolyse angesäuerten) Lsg. durch Spektralphotometer gibt Werte, die sich denen nähern, die eine Lsg. von Dichlorochromichlorid infolge der Umwandlung in Monochlorochromichlorid nach 16 Tagen besitzt. Leitfähigkeit in 0.0100 n. Lsg. bei 25° sofort nach dem Lösen in W. 140.0 (ber. aus der Leitfähigkeit des Monochlorochromichlorids 138.5). Die Leitfähigkeit wächst mit der Zeit anfangs schnell, erreicht nach etwa 10 Stunden ein Maximum und sinkt dann asymptotisch auf einen Grenzwert. Die anfängliche starke Steigerung erklärt sich aus der schnellen Abspaltung von Cl, die langsame Abnahme durch die darauf folgende, viel langsamer vor sich gehende Komplexbindung von  $\text{SO}_4$ . Geschwindigkeitskonstante in der ersten Stunde 0.0080 bis 0.0039. Der Vergleich mit der des Monochlorochromichlorids läßt auf die Konstitution schließen. [Näheres im Original.] N. BJERRUM (*Z. anorg. Chem.* **63**, 140; *C.-B.* **1909** II, 1201).

1<sup>1</sup>.  $\text{CrClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Hier hinter lies auf S. 449. — a) *Wasserfreie Form von Verb. 1*. — Dann folgt der Abschnitt 1<sup>1</sup> auf S. 449 und darauf:

β)  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}$ . — Man erhitzt das violette  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  bei allmählich gesteigerter Temp. so lange auf etwa 80°, bis es gleichmäßig grün geworden ist und nur noch etwa 13.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält (aus 20 g violettem Sulfat 16 g grünes), läßt die konz. wss. Lsg. dieser Verb. 3 Std. stehen und sättigt, wobei sie allmählich Änderung in dem Sinne erfährt, daß  $\text{SO}_4$ -Reste als Ionen fungieren, unter starker Kühlung mit HCl-Gas, wodurch sich die Verb. ausscheidet. — Feines schmutzig grünes Kristallpulver. U. Mk. kleine würfelförmige Kristalle. Ll. in W. mit grüner Farbe. Aus einer Lsg. mit 20%  $\text{HNO}_3$  ist das gesamte Cl mit  $\text{AgNO}_3$  sofort fällbar.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird in 0.3 bis 0.5% ig. Lsg. nicht sofort, in 1 bis 2% ig. nur zu 2% gefällt. In wss. Lsg. ist also Cl als Jon,  $\text{SO}_4$  im Kation [s. dagegen Verb. 1) und 1<sup>1</sup>, α)]. R. F. WEINLAND u. TH. SCHUMANN (*Z. anorg. Chem.* **58**, 176; *C.-B.* **1908** II, 143).

WEINLAND u. SCHUMANN

	Berechnet		Gefunden	
Cr	19.04	18.34	18.96	18.43
Cl	12.95	13.08	13.34	12.92
$\text{SO}_4$	35.01	32.7	34.1	33.3

b) *Dimolekulares*.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4], 2\text{H}_2\text{O}$ . *Dichlorotetraquochromihexaquochromisulfat*. — In den Abschnitt A, b) auf S. 450 an den entsprechenden Stellen einzufügen. — 20 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  und 16 g Dichlorochromichlorid in 25 cm k. W. werden unter Wasserkühlung mit 10 cm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt. Waschen mit einer Mischung von 20 cm Wasser und 10 cm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann A. und Liegen in trockener Luft. Ausbeute 77%. —  $\text{HNO}_3$ -saure Lsg. wird durch  $\text{AgNO}_3$  nicht sofort gefällt. Dagegen fällt ein kleiner Überschuß von  $\text{BaCl}_2$  sofort  $\text{H}_2\text{SO}_4$  völlig. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Luftleere in 14 Tagen kaum  $1\frac{0}{100}$  an Gewicht. Gibt beim Erhitzen im offenen Tiegel auf  $85^\circ$  in 4 Stunden 1,3, in 9 Stunden etwa 2, in 18 Stunden 3,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Nach 4-stündigem Erhitzen etwas langsam l., und in kalter  $1\frac{0}{100}$ -Lsg. in verd.  $\text{HCl}$  nach Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  erst nach 1 Stunde getrübt, nach 3 Stunden ziemlich vollständig gefällt. Nach 9-stündigem Erhitzen noch schwerer l. und auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  nach 1 Tag noch bei weitem nicht vollständig gefällt. Schm. beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf  $85^\circ$  nach 8 Stunden. — Gef. 17,97% Cr, 11,96 Cl (ber. 17,87, 12,15). NIELS BJERRUM u. G. HIRSCHFELDT HANSEN (*Z. anorg. Chem.* **63**, 151; *C.-B.* **1909** II, 1202).

### Chrom und Brom.

Auf S. 453 ist hinter Abschnitt B. einzufügen:

B<sup>1</sup>. *Chromylbromid*. — Bisher nicht isoliert. — Die Möglichkeit der B. in unbeständiger gelber Lsg. ist gegeben durch folgende vier Rkk.: 1. und 2. Fügt man eine Lsg. von wasserfreiem  $\text{HBr}$  in  $\text{CCl}_4$  zu wenig trockenem  $\text{CrO}_3$  oder zu sehr verd. Chromylchlorid-Lsg., so tritt eine permanganatrote, langsam in Orange übergehende Farbe auf:  $\text{CrO}_3 + 2\text{HBr} = \text{CrO}_2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HBr} = \text{CrO}_2\text{Br}_2 + 2\text{HCl}$ . — 3. Die Wrkg. von  $\text{CrO}_3$  und Acetylbromid bei Ggw. von Eisessig aufeinander geht nach der Gleichung  $(\text{HO})_2\text{CrO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COBr} = \text{CrO}_2\text{Br}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$  vor sich. — 4. Tropft man einen Tropfen Acetylbromid zu einer Lsg. von einem Tropfen Chromylchlorid in 500 cm  $\text{CCl}_4$ , so tritt eine permanganatrote in fünf Minuten verschwindende Färbung auf:  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COBr} = \text{CrO}_2\text{Br}_2 + 2\text{CH}_3\text{COCl}$  (sehr empfindliche Rk.). — Bei der Einw. von Acetylbromid (41 g)-Lsg. in  $\text{CCl}_4$  (100 cm) auf  $\text{CrO}_3$  (12,5 g) unter Zufügung von 1 cm Eisessig wird intermediär wohl  $\text{CrO}_2\text{Br}_2$  gebildet, was aus Farbenerscheinungen hervorgeht; die Ausbeute würde 25% betragen. Beim Überdestillieren jedoch erhält man keine flüchtige Cr-Br-Verb.; der feste grüne Rückstand der Destillationsflasche besteht aus 27,72%  $\text{CrO}_3$ , 12,78% Chromoacetat und -bromid, 25,60% von kombiniertem Bromid. H. S. FRY (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 700).

G. *Chromibromidsulfate*. — Gleich hier hinter lies auf S. 453. — a)  $\text{CrBrSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $[\text{CrBr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . *Monobromopentaquochromisulfat*. — 1. Nach WERNER u. HUBER [s. S. 453; die Angaben von dort sind hier einzufügen]. Man löst 15 g violettes Chromisulfat in 5 cm w.  $\text{HBr}$ , D. 1,78, und ein wenig W., läßt zwei Tage über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere stehen, trocknet auf Thon, löst in ein wenig W., fällt unter Eiskühlung tropfenweise mit 3 cm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — 2. Man versetzt die Lsg. von 10 g Dibromochromibromid in 7 cm W. mit einer Mischung von 2,5 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 g W., stellt in einen Vakuumexsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtriert, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. In einem Tage 3,2 g. — Nach (1) hellgrün voluminös; kleine zerrissene dünne Blätter. — Das W. ist ziemlich fest gebunden. Verliert in einer Woche über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Luftleere nur 0,14 Mol. Enthält weder Hexaquochromionoch Dibromotetraquochromionen, da die Lsg. in wenig verd.  $\text{HCl}$  durch Sättigen mit  $\text{HCl}$  nicht gefällt wird. N. BJERRUM u. G. HIRSCHFELDT HANSEN (*Z. anorg. Chem.* **63**, 157; *C.-B.* **1909** II, 1202).

b)  $\text{Cr}_2\text{Br}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot [\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Dibromotetraquochromihexaquochromisulfat*. — 2 g violettes Hexaquochromisulfat in 2 ccm W. und 2.2 g Dibromotetraquochromibromid in 2 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geben beim Mischen einen Nd., dessen Menge beim Zusatz von 1 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Kühlung mit Eiswasser erheblich vermehrt wird. Abfiltrieren nach 2 Stunden, Waschen mit A. und Trocknen an der Luft. Ausbeute 74%. — Kristallinisch. Sättigt man eine Lsg. von 1 g in 5 ccm W. mit HCl unter Kühlung mit W., so entsteht ein Nd. von 0.75 g und ein hellgrünes Filtrat. Sowohl das Hexaquochromion als auch das Dibromotetraquochromion werden ziemlich vollständig mit HCl gefällt, als Hexaquochromchlorid und als Dibromotetraquochromchlorid. BJERRUM u. HIRSCHFELDT HANSEN.

Berechnet	BJERRUM u. HIRSCHFELDT HANSEN				Berechnet	BJERRUM u. HIRSCHFELDT HANSEN
	Gefunden		Gefunden			
a)	nach (1)	(2)		b)	Gefunden	
Cr 15.51	15.81	15.71	15.66	Cr 15.51	15.70	
Br 23.79	23.57	23.65	23.9	Br 23.79	23.67	

Das zweite Prod. nach (2) unter a) wurde nicht mit A. gewaschen. BJERRUM u. HIRSCHFELDT HANSEN.

### Chrom und Jod.

Auf S. 455 ist hinter Verb. C. einzufügen:

C'. *Chromyljodid*[?] — Bei der Einw. von  $\text{CrO}_3$  auf Acetyljodid ist kein deutliches Zeichen für die B. von Chromyljodid zu erkennen. H. S. FRY (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 701).

### Chrom und Phosphor.

C. *Chromphosphate*. a) *Chromophosphat*.  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ . — Auf S. 457 ist auf Z. 1 von Abschnitt C, a) vor „mit Wasser“ einzufügen. — Natürlich als *Phosphorchromit*. Grüne Massen. C. U. SHEPARD (*Contrib. to Miner.*, **1877**; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 140).

d) *Chromimetaphosphat*.  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ . — Zu S. 459, Ende des ersten Absatzes. — Läßt man gesättigte Chromalaun-Lsg. in der Kälte auf unl.  $\text{NaPO}_3$  wirken, so nimmt letzteres langsam Cr auf. Behandelt man 8 g  $\text{NaPO}_3$  mit 300 ccm konz. Chromalaun-Lsg. bei 70° unter Rühren, so hat sich nach kurzer Zeit sämtliches  $\text{NaPO}_3$  gelöst. (Die Lsg. bleibt beim Kochen, auch beim gleichzeitigen Verdünnen klar.) Werden mit dieser Lsg. 9 g  $\text{NaPO}_3$  vier Tage lang bei gewöhnlicher Temp. durchgerührt, so weist das tiefgrüne Umsetzungsprod. nach dem Absaugen und Waschen mit W. und nach Erhitzen auf 350° 12.3% Cr auf. J. MÜLLER (*Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate*, *Dissert.*, Berlin [Technische Hochschule] **1906**, 26).

Auf S. 459 ist hinter Verb. d) einzufügen:

e) *Chromtriphosphate*[?] — Chromsalze geben mit Natriumtriphosphat amorphe und krist., unter letzteren grüne und violette Verb. [Qualitativ gef.; nicht weiter untersucht.] P. GLÜHMANN (*Beitrag zur Kenntnis der Triphosphorsäure und ihrer Salze*, *Dissert.*, Berlin **1899**, 43).

### Chrom und Kohlenstoff.

III. *Derivate der Essigsäure*. A. *Chromoacetat*.  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 464, Z. 1 v. o. — Man bringt in einen Kolben von 3 bis 4 l Inhalt 45 g gepulvertes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 150 g Zinkgranalien, 270 ccm HCl und 180 ccm ausgekochtes W.; setzt, ehe die heftige Rk. zu Ende ist, einen Stopfen mit zwei Glasröhren auf, leitet durch die eine  $\text{CO}_2$  ein, drückt, wenn die Rk. beendigt ist (Blaufärbung) durch die andere Röhre die Fl. unter Vermehrung des  $\text{CO}_2$ -Drucks nach dem Passieren eines Glaswolle-Filters in überschüssige

Natriumacetat-Lsg. und wäscht die sich abscheidenden kleinen roten Nadeln durch Dekantieren mit ausgekochtem oder mit  $\text{CO}_2$  gesättigtem W., bis  $\text{AgNO}_3$  keine Rk. mehr gibt. J. VOISIN (*Rev. Mét.* 7, (1910) 1146).

B. *Chromiacetate*. a) *Basische*. — Auf S. 464 ist vor den letzten Absatz einzuschieben:

δ)  $\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . δ<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Man läßt δ<sup>2</sup>) über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwittern. — Gef. 31.0% Cr, 20.9 C (ber. 31.36, 21.67). E. GUSSMANN (*Z. anorg. Chem.* 69, (1911) 219).

δ<sup>2</sup>) *Mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O*. — [Konstitution im Original.] — 1. Man löst 10.0 g Diacetat der Acetatotrchrombase [S. 1352] in 15.0 g W. und 10.0 g Pyridin, erhitzt am Rückflußkühler einen halben Tag lang zum Sieden, läßt erkalten, die tief violette Mutterlauge (nach Abscheidung einer großen Menge des graugrünen Acetats der oben genannten Pyridinbase) mehrere Wochen lang stehen [Einzelheiten im Original], befreit die violette Verb. von begleitendem graugrünen Acetat durch Waschen mit k. W., streicht auf Thon und läßt höchstens eine halbe Stunde über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen. So in bester Ausbeute. — 2. Man verdampft die wss. Lsg. von 50 g Diacetat der Trichrombase in etwa 2 l W. auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in 2 l W., verdampft und wiederholt dies mindestens zehnmal, bringt die erhaltene violette Lsg. auf etwa 500 ccm und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. — U. Mk. violette vierseitige spitzige Doppelpyramiden. Verwittert leicht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Verlust des sämtlichen W. ohne Änderung der Farbe (Gew.-Verlust 32.41 bzw. 32.56%  $\text{H}_2\text{O}$ , ber. 32.80) [s. a. δ<sup>1</sup>)]. Mol.-Gew. in Phenol durch die Gefrierpunktserniedrigung 363.3 (theoret. 332.3). Swl. in k. W., so wl. in h. W., daß die Farbe kaum violett wird. Bei längerem Kochen mit W. entsteht eine grüne Lsg., wobei sich aber  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  abscheidet. L. in Phenol violett. L. in verd. Säuren. Konz. HCl löst zunächst violett; die Lsg. wird unter B. von Chromchlorid schnell grün. E. GUSSMANN (a. a. O., 217).

	Berechnet	GUSSMANN Gefunden	
Cr	21.08	20.81	20.91
C	14.56	14.4	14.8
H	6.12	6.04	5.75

δ<sup>3</sup>) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt*. — Man setzt mit Natriumacetat die  $\frac{2}{3}$ - oder  $\frac{1}{2}$ -basischen Chromisulfate bei solcher Konz. um, daß die angewandte und die durch die Rk. entstehende Menge des W. eben genügt, um  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei etwa 34° in Lsg. zu halten. [Näheres im Original.] — Die wss. Lsg. scheidet leicht  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ab. Zusatz von Essigsäure macht haltbarer unter B. von  $\frac{2}{3}$ -basischem Acetat. E. DE HAËN (*D. R.-P.* 190451 (1906); *C.-B.* 1908 I, 498).

e) *Grünes basisches Acetat von nicht näher bestimmter Formel*. — Man trocknet  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{OH}](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Luftbad bei 100° bis 110° und behandelt mit W. — Der Rückstand ist ein amorphes grünes Pulver. Verliert in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen Teil des  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas Essigsäure (25.49% Cr, 26.1% C, also  $\text{Cr} : \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1 : 2.21$ ). Wl. in W. L. in Phenol mit grüner Farbe. — Gef. 24.53% Cr, sodaß  $\text{Cr} : \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1 : 2.27$ . E. GUSSMANN (a. a. O., 220).

a<sup>1</sup>) *Chromylacetat*. — Man fügt eine Lsg. von Chromylchlorid in  $\text{CCl}_4$  zu gepulvertem in  $\text{CCl}_4$  suspendiertem Silberacetat, filtriert und trocknet im Vakuumexsikkator. Man erhält ein Gemenge von AgCl mit der gesuchten Verb. — Braunes glänzendes Pulver. Zerfließlich. Schnell durch W. hydrolysiert. Ein Lösungsmittel zur völligen Trennung vom AgCl wurde nicht gefunden. — Gef. 68.79% AgCl, 31.08 Chromylacetat. H. S. FRY (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 702).

b) *Normales*.  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . — Gleich hier hinter lies im letzten Absatz auf S. 464. —  
b<sup>1</sup>) *Allgemeines und Verschiedenes*.

Zu S. 465, Ende des ersten Absatzes. — Absorptionsspektrum: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961). Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. WEST u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 536) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

$\nu$	4	8	32	128	512	2048
$\mu_V$ 35°	39.0	44.5	55.5	62.4	74.4	91.8
$\mu_V$ 50°	49.5	53.6	71.1	81.0	97.5	120.2
$\mu_V$ 65°	58.5	65.5	89.0	111.3	135.1	169.1

Hinter den ersten Absatz auf S. 465 ist einzufügen:

b<sup>2</sup>) *Wasserfrei*. — Man löst  $\text{CrO}_3$  in Essigsäureanhydrid, erhitzt zum Kochen, kühlt, fügt  $\text{CCl}_4$  hinzu, filtriert, wäscht mit  $\text{CCl}_4$  und trocknet bei 100°. — Leicht zerfließlich, l. in W., A. und h. Essigsäureanhydrid. — Gef. 22.96% Cr (ber. 22.73). FRY.

b<sup>3</sup>) *Wasserhaltig*. — Nun folgen  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) auf S. 465 bis 466.

$\beta$ ) *Mit 5 bzw. 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* .  $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O.CO.CH}_3)_3$ . *Hexaquochromacetat*. — Zu S. 465, hinter Darst. (3) unter  $\beta$ ). — 4. Scharf abgeseugtes, aber noch feuchtes Dihydroxotetraquochromisulfat wird in einer Schale mit Eisessig übergossen und mit dem Spatel gut verrieben, wobei sich die Mischung stark erwärmt und in eine grauviolette Kristallmasse verwandelt, die durch Aufstreichen auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit wird. Die filtrierte Lsg. des Prod. in k. W. versetzt man unter Kühlung mit entwässertem Natriumacetat, wobei sich die Verb. in feinen nadeligen Kristallen ausscheidet. Aus 5 g Sulfat werden etwa 3 g Acetat erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus möglichst wenig essigsäurehaltigem W. und Fällen mit Natriumacetat vollkommen rein. Absaugen, Waschen mit A., Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator. — 5. Frisch gefälltes, scharf abgeseugtes Chromihydroxyd wird mit der ber. Menge Eisessig verrieben, und der entstandene graulilafröige Brei auf Thon abgepreßt. Reinigung wie bei (4). WERNER (*Ber.* **41**, (1908) 3447).

Zu S. 465, Z. 10 von Abschnitt  $\beta$ ). — Blauviolette flache nadelige Kristalle. WERNER.

Zu S. 465, Z. 10 v. u. — Ll. in W. Die konz. Lsg. zeigt im auffallenden Lichte blaue, im durchgehenden rote Farbe. In verd. wss. Lsg. hydrolysiert, sodaß die Lsg. sauer reagiert. Auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  scheidet sich Dihydroxotetraquochromisulfat aus, sodaß die Hydrolyse bis zu einem gewissen Betrag durch  $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O.CO.CH}_3)_3 \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]\text{O.COCH}_3 + 2\text{HOOC.CH}_3$  auszudrücken ist. Beim längeren Stehen verändert sich die Farbe der Fl. von gelbgrün nach violett; die Lsg. gibt dann mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  keinen Nd. mehr. WERNER.

	Berechnet	WERNER	
		nach (1)	(2)
		Gefunden	
Cr	15.43	15.28	15.51
C	21.36	21.33	21.25
H	6.20	6.48	6.19

G. *Chromiacetonitrate*. — Zu diesem Abschnitt auf S. 467 bis 468. — Die Verbb. von SCHÜTZENBERGER konnten trotz zahlreicher Verss. nicht erhalten werden. WERNER.

Auf S. 468 ist vor den letzten Absatz einzufügen:

K. *Acetatochrombase und ihre Salze*. a) *Acetatochrombase*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{OH})_3$ . — Man zerreibt in einer konz. Lsg. des Chloridacetats [S. 1356] etwas überschüssiges  $\text{Ag}_2\text{O}$  und filtriert nach kurzer Zeit. — Nur in saurer Lsg.,

beständig. Beim Verdunsten entsteht  $c, \beta^3$  [s. unten]. Scheidet mit  $H_2PtCl_6$  das charakteristische Chloroplatinat aus. R. F. WEINLAND (*Ber.* **41**, 3236; *C.-B.* **1908** II, 1235).

Analoges wie hier und im folgenden gilt von der *Formiato-* und *Propionatochrombase* und ihren Salzen. [Vgl. die unter K. angeführte Literatur, sowie K. HÖHN (*Über Salze einer grünen und einer violetten Propionatochrombase, Dissert., Tübingen (Ulm) 1910*); WEINLAND u. HÖHN (*Z. anorg. Chem.* **61**, (1910) 158).]

b) *Chromat der Acetatochrombase*.  $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]CrO_4 \cdot 6H_2O$ . — 1. Man löst 3.6 g der Verb.  $h, \gamma$ ) in wenig W., fügt 2 g  $Ag_2CrO_4$  und 1 g  $CrO_3$  zu, filtriert von  $AgCl$  ab und dampft ein. P. DINKELACKER (*Über Salze einer Acetato- u. Formiatochrombase, Dissert., Tübingen 1909*, 52). — 2. Aus konz. Lsg. von  $[Cr(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]Cl \cdot 8H_2O$  (1 Mol.) durch Umsetzung mit  $Ag_2CrO_4$ , Filtrieren, Lösen von Chromsäure (2 Mol.) im Filtrat und Auskristallisieren über  $H_2SO_4$ . — Dunkelschwarzgrüne, gut ausgebildete, teils recht-, teils spitzwinklige dicke Tafeln. — Gef. 6.25%  $Cr^{VI}$ , 27.20 Gesamt-Cr, 47.8  $C_2H_3O_2$  (ber. 6.77, 27.09, 46.01). R. F. WEINLAND u. P. DINKELACKER (*Ber.* **42**, (1909) 2997); DINKELACKER.

c) *Acetate der Acetatochrombase*.  $\alpha$ ) *Monoacetat*.  $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]C_2H_3O_2 \cdot xH_2O$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 4 Mol.  $H_2O$* . — Aus der Lsg. von  $\alpha^2$ ) in Aceton. — Lange Prismen. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 38).

$\alpha^2$ ) *Mit 6 Mol.  $H_2O$* . — Aus der Lsg. von  $c, \beta$ ) in wenig W. durch Verdunsten an der Luft. Die Mutterlauge riecht nach Essigsäure. — Vier- und sechsseitige Täfelchen. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER.

	WEINLAND u. DINKELACKER		WEINLAND u. DINKELACKER	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
	$\alpha^1$ )		$\alpha^2$ )	
Cr	23.15	23.16	21.97	21.82
$C_2H_3O_2$	61.16	63.3	58.07	59.8

$\beta$ ) *Diacetat*.  $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)](C_2H_3O_2)_2 \cdot xH_2O$ .  $\beta^1$ ) *Mit 1 Mol.  $H_2O$* . — Man versetzt  $h$ . wss. Lsg. des Dichromatacetats mit etwas mehr als der ber. Menge Bleiacetat, filtriert, sättigt (zur Beseitigung des überschüssigen Pb) mit  $H_2S$  und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. — Grünes Pulver. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER.

$\beta^2$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$* . — Man läßt eine Lsg. von  $\beta^1$ ) in 90%ig. Essigsäure an der Luft stehen unter zeitweiligem Zusatz von Eisessig, damit sie während der Abscheidung der Verb. nicht eintrocknet. — Sehr kleine, grüne, schlecht begrenzte Blättchen. Nur einzelne zeigen rhombischen Umriss. Die wss. Lsg. reagiert sauer. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER.

	WEINLAND u. DINKELACKER		WEINLAND u. DINKELACKER	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
	$\beta^1$ )		$\beta^2$ )	
Cr	22.95	23.35	21.80	21.82
$C_2H_3O_2$	69.30	69.40	65.82	66.1

$\beta^3$ ) *Mit 4 Mol.  $H_2O$  (?)*. — Ist ein Gemenge von  $\alpha$ ) und  $\beta$ ). WEINLAND u. DINKELACKER. — 1. Die Lsg. der freien Acetatochrombase [S. 1351] behält ihre alkal. Rk. nicht bei, sondern wird allmählich neutral und schließlich schwach sauer. Beim Verdunsten liefert die Lsg. zunächst etwas Silberacetat und dann  $\beta^3$ ). — 2. Man fügt zu konz. Lsgg. eines der Chromatacetate etwas mehr als die ber. Menge Bleiacetat, filtriert vom Bleichromat sorgfältig ab, beseitigt den Bleiüberschuß mit  $H_2S$  und konz. die Lsg. auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke. Impfen mit dem nach (1) erhaltenen Salz liefert reichliche

Abscheidung von  $\beta^3$ ). — Hellgrünes fein kristallinisches Pulver. U. Mk. vier- und sechsseitige Täfelchen. Verliert schon bei gewöhnlicher Temp. Essigsäure [s. Analyse]. — Gef. 21.21 und 21.56% Cr, 61.7  $C_2H_3O_2$  (ber. 21.26, 64.2). WEINLAND.

$\gamma$ ) *Triacetat*.  $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2](C_2H_3O_2)_3, H_2O$ . — Aus der auf dem Wasserbade scharf getrockneten Verb.  $\beta^1$ ) durch Auflösen in wasserfreiem Eisessig und Eingießen der Lsg. in wasserfreien Ae., Waschen mit wasserfreiem Ae., dann Bzl. und Trocknen über  $H_2SO_4$ . — Grünliches Pulver. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 40).

	WEINLAND u. DINKELACKER		
	Berechnet	Gefunden	
Cr	21.00	21.08	20.90
$C_2H_3O_2$	71.60	73.6	67.9*

\* Wahrscheinlich zu niedrig, weil nicht sorgfältig genug mit Bzl. gewaschen wurde, wodurch beim Verdunsten des Ae. Wasserdampf auf der Verb. niedergeschlagen wurde und Verlust an  $C_2H_3O_2$  eintrat. WEINLAND u. DINKELACKER.

d) *Chromatacetate der Acetatochrombase*.  $\alpha$ ) *Semichromatacetate*.  $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]^{1/2}CrO_4, C_2H_3O_2, 4H_2O$ . — Aus konz. wss. Lsg. von 1 Mol. Dichromatacetate durch  $1^{3/4}$  Mol. Bleiacetate, Filtrieren, Verdunstenlassen über  $H_2SO_4$  bis zur Sirup-Konsistenz und Umkristallisieren aus W. Bei Anwendung von  $1^{1/2}$  Mol. Bleiacetate entsteht daneben auch  $\beta$ ). — Dunkelschwarzgrüne, fast stets aggregierte Säulen. Die wss. Lsg. reagiert ganz schwach sauer. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 32).

	WEINLAND u. DINKELACKER		
	Berechnet	Gefunden	
CrVI	3.55	3.75	
Cr (gesamt)	24.84	24.91	24.90
$C_2H_3O_2$	56.25	55.60	

$\beta$ ) *Monochromatacetate*.  $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2]CrO_4, C_2H_3O_2, 2.5H_2O$ . — 1. Aus Dichromatacetate durch Umkristallisieren aus mehr W. als bei  $\delta$ ). WEINLAND, b) durch Lösen von 10.0 g in 25 g W. und Kristallisieren über  $H_2SO_4$ . WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 31). — 2. Man setzt zu 1 Mol. des Dichromatacetats in konz. wss. Lsg. 1 Mol. Bleiacetate und scheidet aus dem Filtrat  $\beta$ ) ab. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER. — 3. Aus einer Lsg. von  $Cr(OH)_3$  in Eisessig unter Zusatz von Chromsäure. WEINLAND; M. FIEDERER (*Über Salze einer Acetato- und einer Propionatochrombase, Dissert., Tübingen (Würzburg) 1908*, 41). — 4. Man erwärmt 5 g  $CrO_3$  mit etwa 50 g Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade, löst die sich ausscheidende Verb.  $\epsilon^3$ ) in neuen Mengen Eisessig, dampft wieder ein und wiederholt dies mehrmals. FIEDERER. — 5. Durch Umkristallisieren von  $\gamma$ ). WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER. — Teils kleine grüne, teils große dunkelschwarzgrüne, sehr gut ausgebildete Kristalle. Sechseckige Säulen oder ebensolche Platten. WEINLAND. DINKELACKER.

	WEINLAND u. DINKELACKER				WEINLAND		FIEDERER	
	Berechnet	nach (1, b)	(2)	(5)	(3)	(4)		
CrVI	6.80	6.72	6.62	6.82	6.60	6.85	6.76	6.85
Cr (gesamt)	27.20	26.8			27.16	27.20	27.13	27.2
$C_2H_3O_2$	53.88	55.1			53.10	52.90	53.6	52.9

$\gamma$ ) *Sesquichromatacetate*.  $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2]HCrO_4, 1/2CrO_4, C_2H_3O_2$ . — 1. Die beim Zerreiben des Dichromats mit wenig W. entstehende teilweise Lsg. erstarrt mit dem Rest plötzlich zu einem Brei. Man löst in möglichst wenig k. W. und läßt über  $H_2SO_4$  stehen. TH. SCHUHMANN (*Über*

*Chromiaquoverbb.*, *Dissert.*, *Tübingen (Würzburg) 1908*, 53). — 2. Man trägt in etwa 15 g W. so lange Dichromatacetat portionenweise ein wie es sich löst (etwa 10 g). — Bald beginnt die Kristallisation des dunkelolivengrünen Salzes. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 30). U. Mk. gelbgrüne längliche Tafeln von rhomboidalem Umriss. Die wss. Lsg. reagiert sauer;  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  fällt  $\text{PbCrO}_4$ . SCHUMANN. — Gef. 10.04% Cr<sup>IV</sup>, 29.71 Cr gesamt, 52.12 u. 53.60  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (ber. 10.65, 30.05, 52.91). DINKELACKER. Gef. 10.07 u. 9.99% Cr<sup>VI</sup>, 29.51 Cr gesamt. SCHUMANN.

δ) *Monodichromatacetat*.  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, \text{H}_2\text{O}]^{1/2} \text{Cr}_2\text{O}_4, 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_7, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2, 1.5\text{HO}_2$ . — Zerreibt man das Dichromatacetat mit wenig W., so löst es sich zunächst auf, sehr bald aber scheidet sich δ) aus. — Olivgrüne längliche Täfelchen von rhombischem Umriß. — Gef. 10.04% Cr<sup>VI</sup>, 29.70 Gesamt-Cr, 52.12  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (ber. 10.05, 30.05, 52.91). WEINLAND.

ε) *Dichromatacetat*. ε<sup>1</sup>)  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, \text{H}_2\text{O}]\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}, 2/3 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — Aus ε<sup>3</sup>) durch Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Gewichtskonstanz. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER. [S. dagegen ε<sup>2</sup>).]

	Berechnet	WEINLAND u. DINKELACKER Gefunden	
Cr <sup>VI</sup>	13.0	13.1	
Cr (gesamt)	32.50	32.57	32.53
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	49.07	48.6	49.1

ε<sup>2</sup>)  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, \text{H}_2\text{O}]\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — Durch Trocknen von ε<sup>3</sup>) über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Gewichtskonstanz. — Gef. 12.99 Cr<sup>VI</sup>, 32.00 Cr gesamt (ber. 12.97, 32.42). WEINLAND. [S. dagegen ε<sup>1</sup>).]

ε<sup>3</sup>)  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, \text{H}_2\text{O}]\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — Man übergießt 1 T. Chromsäure mit 2 T. Eisessig (dem gewöhnlichen nicht ganz reinen, WEINLAND u. DINKELACKER) und unterstützt die von selbst eintretende Rk. durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis sich nicht mehr  $\text{CO}_2$  entwickelt, fügt nach dem Erkalten noch eine geringe Menge Eisessig hinzu, wäscht den Kristallbrei auf der Nutsche mit Eisessig und trocknet über Natronkalk. So direkt rein. Ausbeute sehr gut. [So auch bei Th. SCHUMANN (*Dissert.*, 53).] — Im auffallenden Lichte braunschwarze, u. Mk. braungrüne kleine doppelbrechende vierseitige Prismen mit Domen. WEINLAND. [S. a. FIEDERER (*Dissert.*, 39).]

	Berechnet	WEINLAND	WEINLAND u. DINKELACKER Gefunden
Cr <sup>VI</sup>	12.68	12.71	
Cr (gesamt)	31.70	31.64	32.0
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	50.27	50.20	50.1

e) *Nitrat*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]\text{NO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . *Hexaacetatdioltrichromnitrat*. — Man löst gleiche Mengen von frisch gefällttem (aus  $\text{CrCl}_3$ -Lsg. durch  $\text{NH}_3$ , gut ausgewaschen)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  in 1 Mol.  $\text{HNO}_3$  und 6 Mol. Eisessig, vereinigt die beiden Lsgg., konz. die grünlich violette Fl. auf dem Wasserbade so lange, bis sie rein dunkelgrün geworden ist, läßt 24 Stunden stehen, krist. zweimal aus w. W. um und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator. Bei andern Verhältnissen von  $\text{HNO}_3$  und Essigsäure erhält man immer das gleiche Salz. Bei äquimol. Mengen wird eine dicke grüne Lsg. erhalten, aus der sich auch bei längerem Stehen keine Kristalle abscheiden. — Kleine dunkelgrüne, büschelförmig vereinigte Blättchen. Verliert bei 100°  $\text{H}_2\text{O}$  völlig ohne tiefer gehende Zers. Beim Umkristallisieren aus W. wird e) zurückgewonnen. Die wss. Lsg. reagiert neutral. WERNER.

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	21.86	22.10	22.01
C	20.17	20.08	19.91
N	1.97		2.07
H <sub>2</sub> O	15.12		14.98

f) *Nitratacetat*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus dem Diacetat durch Lösen in etwa 50% iger Essigsäure mit einem geringen Überschuß von  $\text{HNO}_3$ . WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 48). — 2. Man fügt zur konz. Lsg. eines der Chromatacete etwas überschüssiges Bleiacetat, filtriert, fällt überschüssiges Pb durch  $\text{H}_2\text{S}$ , konz. die Lsg. auf dem Wasserbade und fügt  $\text{HNO}_3$  in geringem Überschuß zu. WEINLAND. — 3. Aus dem Dichromatacetat durch Umsetzung mit der zur Fällung der Chromsäure nötigen Menge Bleinitrat. — 4. Beim Erhitzen von violetterm  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  mit Eisessig. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER. — Grüne längliche sechseckige Täfelchen. WEINLAND; WEINLAND u. DINKELACKER.

	Berechnet	WEINLAND u. DINKELACKER	
		nach (2)	Gefunden (4)
Cr	22.55	22.70	22.8
$\text{NO}_3$	8.94	9.31	
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	59.60	57.75	

g) *Sulfat*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]^{1/2}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem Diacetat [s. 1352] durch Lösen in etwas mehr als der ber. Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Derbe Säulen oder kleine dünne Blättchen. — Gef. 20.93% Cr, 47.80  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 7.2  $\text{SO}_4$  (ber. 21.23, 48.08, 6.52). WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 49).

h) *Chlorid*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Hexaacetatodioltrichromchlorid* [WERNER].  $\alpha$ ) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus  $\beta$ ) bei 60°. — Verliert bei 100° 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 8.51%; ber. 8.55). Tiefer gehende Veränderung findet dabei nicht statt, da durch Umkristallisieren aus W.  $\alpha$ ) wiedergewonnen wird. — Gef. 24.35% Cr (ber. 24.60). WERNER.

$\beta$ ) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O* (?). — Hat 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . WEINLAND u. DINKELACKER. — Man löst  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (aus  $\text{CrCl}_3$ -Lsg. durch  $\text{NH}_3$ , gut ausgewaschen) in 1 Mol.  $\text{HCl}$  und 6 Mol. Eisessig, konz. auf dem Wasserbade und trocknet nach 24 Stunden auf Thon. — Dunkelgrüne (bis 6 mm große) dicke prismatische Kristalle. Verliert bei 60° 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 8.33%, ber. 7.85%), den Rest bei 100°. Ll. in W. mit neutraler Reaktion. WERNER.

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	22.69	22.40	22.32
C	20.96	20.64	21.07
Cl	5.17		5.11

$\gamma$ ) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Aus einer Lsg. von Diacetat [s. 1352] in verd.  $\text{HCl}$  beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 2. Ebenso aus einer mit  $\text{HCl}$  versetzten wss. Lsg. von Chloridacetat [s. 1356]. — 3. Nach  $\beta$ ). — 4. Beim Kochen von grünem oder violetterm  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit viel Eisessig in offenen Gefäßen, nicht am Rückflußkühler, damit  $\text{HCl}$  entweichen kann, bis durch  $\text{NH}_3$  kein  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  mehr gefällt wird, Eindampfen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne und Umkristallisieren aus wenig Wasser. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 43).

Berechnet	WEINLAND u. DINKELACKER				Umkrist. aus W.	
	nach	(1)	(2)	(3)		(4)
Cr	21.60	21.70	21.7	21.42	21.66	21.73
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	48.91	50.7	49.1	49.5	50.6	50.3
Cl	4.89	4.98	4.86	4.94	4.97	4.90

i) *Chloridchromat.* [Cr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl, CrO<sub>4</sub>. α) *Wasserfrei.* — Aus β) durch Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Luftleere bis zur Gewichtskonstanz. — WEINLAND u. DINKELACKER.

Berechnet	WEINLAND u. DINKELACKER		
	Gefunden		
CrVI	7.47	7.78	
Cr (gesamt)	29.87	29.80	29.77
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	50.71	51.8	
Cl	5.08	5.16	

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Man setzt zu einer konz. Lsg. des Dichromatacetat die letzterem etwa gleiche Menge konz. HCl. WEINLAND; DINKELACKER (*Dissert.*, 33). [S. a. k, γ).] — 2. Aus h, γ) in wss. Lsg. durch die ber. Menge CrO<sub>3</sub> und weiteren Zusatz von konz. HCl. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER. — Dunkelgrüne Kristalle. U. Mk. ungleich. Sechs- oder achtseitige, auch lange gerade abgeschnittene Tafeln. WEINLAND. Aus W. unzers. kristallisierbar. WEINLAND u. DINKELACKER.

Berechnet	WEINLAND; DINKELACKER		WEINLAND u. DINKELACKER	
	nach	(1)	(1)	(2)
CrVI	7.10	7.08	7.17	6.99
Cr (gesamt)	28.40	28.00	28.1	28.1
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	48.24	47.94	47.94	
Cl	4.83	5.02	4.84	4.84

k) *Chloridacetate.* α) 3[Cr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]Cl, [Cr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)](C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 29H<sub>2</sub>O. — Aus der wss. Lsg. von β). — Kurze grüne prismatische Kristalle. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 42).

Berechnet	WEINLAND u. DINKELACKER			
	Gefunden			
Cr	21.40	21.42	21.42	
Cl	3.64	3.67	3.55	3.73
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	52.45	52.1	52.0	52.1

β) [Cr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]Cl, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — 1. Wie das Nitratacetat [Darst. (2), Verb. f) (S. 1355)] durch HCl. WEINLAND. — 2. Aus einer Lsg. des Diacetats [S. 1352] in etwa gleich viel 50%ig. Essigsäure mit dem Doppelten der ber. Menge konz. HCl beim Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 3. Aus dem Chlorid h, γ) [S. 1355] durch Lösen in etwa der gleichen Menge 50%ig. Essigsäure bei Ggw. von etwas konz. HCl (3<sup>a</sup> aus dem nach (1), 3<sup>b</sup> aus dem nach (3) dargestelltem Chlorid). — 4. Aus einer Lsg. desselben entwässerten Chlorids in wasserfreiem Eisessig. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 41). — Grüne vier- und sechsseitige Blättchen. Beim Umkristallisieren aus W. geht HCl fort [vgl. α)]. WEINLAND; DINKELACKER.

Berechnet	WEINLAND WEINLAND u. DINKELACKER				
	nach	(1)	(3 <sup>a</sup> )	(3 <sup>b</sup> )	
Cr	21.90	22.0	22.3	21.89	
Cl	4.99	5.33	5.29	5.26	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	58.05	56.01	56.60	58.9	57.7
H	4.50	4.85			

γ)  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{HCrO}_4, \text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  [?]. — Aus konz. Lsg. von d, ε<sup>3</sup>) durch tropfenweisen Zusatz von konz. HCl in d, ε<sup>3</sup>) etwa gleicher Menge und kurzes Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Dunkelgrüne mkr. lange Tafeln. Die wss. Lsg. reagiert sauer;  $\text{AgNO}_3$  gibt bei Ggw. von  $\text{HNO}_3$  sofort einen Nd.;  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  fällt  $\text{PbCrO}_4$ . — Gef. 6.77, 6.94 u. 7.17% CrVI, 26.64 Cr gesamt, 5.01 u. 5.0 Cl, 56.85  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (ber. 6.88, 27.50, 4.68. 54.50). SCHUMANN (*Dissert.*, 55).

1) *Bromide*. α)  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]\text{Br}, x\text{H}_2\text{O}$ . α<sup>1</sup>) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. Hexaacetatodioltrichrombromid*. — 1. 2 g Chlorid h, α) werden in 40 ccm W. gelöst und mit 10 g NaBr versetzt. Ausscheidung nach einigen Stunden. Zur Reinigung wird zwei- bis dreimal aus essigsäurehaltigem W. (1 bis 2 Tropfen Eisessig auf 5 bis 10 ccm W.) umkristallisiert. Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 2. Aus  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  durch Lösen in 1 Mol. HBr und 6 Mol. Eisessig und Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation. — Nach (1) dunkelgrüne schuppige Blättchen, nach (2) etwas mehr körnig. WERNER.

	Berechnet	WERNER	
		Gefunden	
Cr	21.31	21.41	21.56
C	19.67		19.56
Br	10.93	11.24	11.10

α<sup>2</sup>) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus einer Lsg. des Diacetats [S. 1352] in möglichst wenig W. durch etwas mehr als die ber. Menge konz. HBr. Umkristallisieren aus W. — Blaßgrüne rechteckige dünne Blättchen oder feine Nadeln. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 44).

	Berechnet	WEINLAND u. DINKELACKER	
		Gefunden	
Cr	20.40	20.07	20.12
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	45.2	46.7	
Br	10.43	10.89	

β) *Perbromid*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]\text{Br}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer Lsg. von 5.0 g Dichromatacetat in 10 ccm W. durch 80% ig. HBr. — Lange schmale gerade abgeschnittene Prismen. Glänzendgrün mit einem Stich ins Gelbgrüne. [Vgl. a. m.] — Gef. 18.44% Cr, 27.7 Br (ber. 18.26, 28.01). WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 47).

m) *Bromidchromat*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}, \text{CrO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus konz. Lsg. des Chromatacetats mit etwas mehr als der ber. Menge 40% ig. HBr. [Vgl. a. 1, β).] — Dunkelgrüne vier- oder sechsseitige Blättchen. Riecht etwas nach Brom. Nicht sehr beständig. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 35).

n) *Bromidacetat*.  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer Lsg. des Diacetats [S. 1352] in wenig Eisessig durch überschüssige 40% ig. HBr. — Sechsstellige Säulen. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 46).

m)	WEINLAND u. DINKELACKER		n)	WEINLAND u. DINKELACKER	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
CrVI	6.40	6.28	Cr	20.67	20.61
Cr (gesamt)	25.60	25.71	Br	10.57	12.23
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	43.47	43.1	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	54.61	53.5
Br	9.82	10.01			

o) *Jodide*. α)  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]\text{J}, x\text{H}_2\text{O}$ . α<sup>1</sup>) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus der Lsg. des Diacetats [S. 1352] in wenig W. durch überschüssige 70% ig. HJ. — Flache Prismen. WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 47).

	Berechnet	WEINLAND u. DINKELACKER			
		Gefunden			
		1.		2.	
Cr	20.54	20.55	20.44		20.57
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	46.51	46.9	46.9	46.4	46.1
J	16.66	16.88			16.42

1. direkt, 2. umkristallisiert. WEINLAND u. DINKELACKER.

α<sup>2</sup>) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. Hexaacetatoiodtrichromjodid.* — Durch Zusatz von festem KJ zu den Lsgg. des Nitrats [S. 1354] oder des Chlorids [S. 1355]. — Nadelförmige Kristalle, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus W. dunkelgrünes Kristallpulver. Beim Trocknen bei höherer Temp. zersetzt. WERNER.

	Berechnet	WERNER		
		Gefunden		
Cr	20.03	20.33	20.16	
J	16.62	16.95	16.76	16.70

[Statt 20.16 steht im Original, wohl infolge eines Druckfehlers, 10.16.]

β) *Perjodid.* [Cr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]J<sub>3</sub>. *Bzw. Hexaacetatoiodtrichromperjodid.* — Durch Zusatz einer Lsg. von J in KJ zu einer Lsg. des Chlorids [S. 1355]. — Braun; voluminös. Fast unl. in Wasser. WERNER.

	Berechnet	WERNER	
		Gefunden	
Cr	15.32	15.38	15.27
J	37.58	38.24	37.78

p) *Jodidacetat.* [Cr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]J.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O. — Aus einer Lsg. des Diacetats in wss. Eisessig durch einen geringen Überschuß von etwa 70<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. HJ. — Sechsstellige Täfelchen, mehr oder weniger länglich. — Gef. 19.89% Cr, 16.30 J, 52.5 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (ber. 19.91, 16.15, 52.61). WEINLAND u. DINKELACKER; DINKELACKER (*Dissert.*, 48).

L. *Derivate der Amminacetatochrombase.* a) *Nitrat.* [(NH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)Cr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>. *Bzw. Amminhexaacetatoiodtrichromnitrat.* — 1. Das durch Umfällen mit NaCl gereinigte Rhodanid [S. 1359] wird mit W. angerührt und die zur Fällung des Rhodanrestes nötige Menge AgNO<sub>3</sub> zugefügt. Die überstehende dunkelgrüne Lsg. wird abgesaugt, etwa überschüssiges AgNO<sub>3</sub> durch vorsichtige Zugabe von verd. HCl entfernt und das AgCl ebenfalls abgesaugt. Die im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden Licht rote Lsg. wird mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und in den Vakuumexsikkator zur Kristallisation gestellt. Die Ausscheidung findet schon nach kurzer Zeit statt. Man trocknet an der Luft. — 2. Durch Oxydation des Rhodanids mit konz. HNO<sub>3</sub>. Heftige Rk. unter Entw. von salpetrigen Dämpfen. Der beim Abkühlen erhaltene Kristallbrei wird auf Thon abgepreßt und aus wenig W. umkristallisiert. — Dunkelgrüne glasglänzende zu Drusen vereinigte Prismen. An der Luft beständig. Verwittert im Vakuumexsikkator nach einiger Zeit. Ll. in W. und A. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> beim Stehenlassen federartige, zu Büscheln vereinigte Kristalle. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert ein hellgrünes feinkristallinisches Pulver. Pyridin und HBr verändern nicht. WERNER.

	Berechnet	WERNER	
		Gefunden	
Cr	24.33	24.08	24.21
C	22.46		21.80
N	4.37	4.52	4.39

b) *Jodid*.  $[(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]\text{J}, \text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. Amminhexaacetatodioltrichromjodid*. — Fällt aus der Lsg. von a) durch festes KJ aus. Man trocknet an der Luft. — Grüne glänzende kleine Blättchen. Aus Essigäther und der zum Lösen notwendigen Menge Methylalkohol beim Verdunsten wohl ausgebildete kleine seidenglänzende Schüppchen von hellgrüner Farbe. Ll. in W., Aceton, A., Methylalkohol. Unl. in Essigäther, Chloroform, Ligroin etc. Verwittert bei längerem Stehen an der Luft und wird dabei dunkler. WERNER.

	Berechnet	WERNER Gefunden	
N	1.93	2.03	
Cr	21.54	21.58	21.43
C	19.89	19.53	19.25
J	17.51	17.18	17.53

**IV. Derivate der Oxalsäure. B. Chromioxalat. Chromoxalsäure.**  $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ . I. *Darstellung, Eigenschaften.* b) *Neuere Angaben.* — Zu S. 469, Z. 9 v. u. — Statt „k. Lsg.“ lies „konz. Lsg.“

Zu S. 470, Z. 13 v. o. —  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  kann mit Oxalsäure ein normales, kristallinisches und ein komplexes, nicht kristallinisches Salz liefern. Letzteres bildet sich aus ersterem unter Verlust von W. (durch Erhitzen oder durch ein wasserentziehendes Mittel, wie A.). Es enthält nach  $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_3)_3(\text{OH})_6$  sechs Hydroxylgruppen mit A.-Charakter. G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [8] **13**, 523; *C.-B.* **1908** I, 1755).

Zu S. 470, Ende des ersten Absatzes. — Reduziert man  $\text{CrO}_3$  durch Oxalsäure, oder löst man  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Oxalsäure, so erhält man eine nicht kristallisierbare Lsg., die durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. einen violetten, beim Verdampfen auf dem Wasserbade einen grünen, mit W. violett werdenden Firnis liefert. Dieses Oxalat ist nicht das normale, weil es nicht kristallisierbar ist, weil Ca-Salze damit einen Cr enthaltenden Nd. geben, und weil die Alkalien nicht das Oxyd ausziehen. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 86).

**D. Ammoniumchromioxalate.** a)  $(\text{NH}_4)_6\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6, 6\text{H}_2\text{O}$ . *Blaues Salz.* — Zu S. 471, letzte Zeile. — Zuweilen sehr große, aber immer schlecht ausgebildete monoklin prismatische Tafeln; daher Messungen nur angenähert.  $a : b : c = 0.9833 : 1 : 0.3870$ .  $\beta = 95^\circ 18'$ . Beobachtet:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ .  $(110) : (1\bar{1}0) = 88^\circ 40'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = *57^\circ 40'$ ,  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = *40^\circ 14'$ ,  $(11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) = *40^\circ 40'$ ,  $(11\bar{1}) : (110) = 63^\circ 50'$ . Ebene der optischen Achsen  $b$ ; Mittel fast senkrecht zu  $\{001\}$  und  $\{110\}$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 108).

**VIII. Chrom, Kohlenstoff und Schwefel.** — Auf S. 475 ist am Schluß einzufügen:

**C<sup>1</sup>. Chromoperoxyrhodanid.** — Bildet sich wahrscheinlich bei der Behandlung von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [s. dieses (S. 1329)] mit HSCN in der violettrotten Lösung. C. BONGIOVANNI (*Boll. Chim. Farm.* **49**, 789; *C.-B.* **1910** II, 1890).

**E. Ammoniumchromirhodanid.**  $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{SCN})_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 476, Ende des zweiten Absatzes. — Rhombisch.  $a : b : c = 0,6111 : 1 : 0,8765$ . Beobachtete Formen  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $d\{101\}$ , Zwillinge nach  $\{021\}$ , Ausbildung wie beim Mo-Salz.  $(001) : (101) = *55^\circ 07'$ ;  $(001) : (111) = *59^\circ 15'$ ;  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 53^\circ 16\frac{1}{2}'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 94^\circ 20\frac{1}{2}'$ ;  $(111) : (101) = 26^\circ 37'$ ;  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 61^\circ 30'$ ;  $(001) : (001) = 59^\circ 24'$ . C. BLASS (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 24).

Auf S. 476 lies hinter dem vierten Absatz:

**G<sup>1</sup>. Rhodanid des Ammins der Acetatochrombase.**  $[(\text{NH}_3)(\text{SCN})\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]$ . *Bzw. Amminhexaacetatodioltrichromrhodanat.* — Man trägt 25 g Chloropentamminchromichlorid in eine nicht zu konz. wss. Lsg. der vierfachen Menge KSCN ein, setzt 50 g Eisessig zu, erhitzt über offenem Feuer in einer größeren Porzellanschale  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden unter zeitweisem Ersatz von

W. und Essigsäure, bis alle festen Bestandteile gelöst sind und die Farbe bleibend grün geworden ist, läßt einige Tage stehen, laugt aus dem Gemisch von Kaliumacetat und grünem Pulver ersteres vorsichtig aus, reinigt die zurückbleibende Verb. (18 g) durch Lösen in W. und Aussalzen mit NaCl, krist. aus Aceton um und trocknet bei 40° bis 50°. [Vgl. a. die sehr ausführlichen Angaben im Original.] — Grün. Ll. in W., A. und Aceton. Unl. in Ae., Chloroform und Bzl. Kann aus der wss. Lsg. durch KJ, NaCl,  $KC_2H_3O_2$  und die verschiedensten anderen Salze unverändert ausgesalzen werden. Aus Aceton kleine, zu Büscheln vereinigte, seidenglänzende hellgrüne Nadelchen, die nunmehr wl. in W. und vollkommen unl. in Aceton sind. Erst wieder l. in Aceton nach Lösen in W. und Ausfällen mit NaCl. Aus Aceton scheint somit wasserärmeres Hydrat zu kristallisieren. — Gef. 25.75% Cr, 5.10 S, 25.26 C, 4.32 N (ber. 25.20, 5.17, 25.20, 4.52). WERNER.

H. *Ammoniumchromirhodanidacetat*.  $(NH_4)_3Cr(SCN)_6C_2H_3O_2 \cdot H_2O$ . — Man löst das grüne  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  in wenig W., versetzt mit einer konz. wss. Lsg. der ber. Menge  $(NH_4)SCN$ , gibt einen kleinen Überschuß von Eisessig hinzu, erhitzt zum Sieden, wobei schnelle Umsetzung eintritt, und läßt abkühlen. — Rotviolette rhombische Nadeln. Größere Kristalle haben fast schwarze Oberflächenfarbe mit Metallglanz und ähneln dem Magnetite. Isomorph mit der Mo-Verb. [S. diese.] Die Anwesenheit von 1 Mol. Essigsäure und 3 Mol.  $NH_3$  auf 1 At. Chrom folgt aus der Titration nach der Leitfähigkeitsmethode, die bei 0° durchgeführt wurde [vgl. Original]. — Gef. 9.96 u. 9.98% Cr, 35.97 S, 17.90 C, 23.30 N, 3.80 H (ber. 9.78, 36.11, 18.02, 23.62, 3.40). MAAS u. SAND (*Ber.* **41**, (1908) 3367).

**IX. Chromverbindungen mit organischen Stoffen. 1. Von Sauerstoffverbindungen des Chroms.** C. *Von Perchromsäure*. — Gleich hier hinter lies auf S. 477. — a) *Mit Trimethylamin*. Statt „Trimethylammoniumperchromat.“

G. Haas, A. J. Kieser u. Th. Arendt.

# Chromiäke.

*Literaturübersicht.* — Zu S. 489, Z. 11 v. o. — „JÖRGENSEN. *J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 131\* ist zu streichen.

Zu S. 490, Z. 12 v. o. — Statt „*J. Chem. Soc.* **82**“ lies „*J. Chem. Soc.* **85**“.

*Auf S. 490 ist hinter Z. 12 v. o. hinzuzufügen:*

- JÖRGENSEN. *J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 274.  
 LANG u. JOLLIFFE. *J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 417.  
 PFEIFFER. *Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 317.  
 RIESENFELD u. SEEMANN. *Ber.* **42**, (1909) 4222.  
 WEINLAND u. BÜTTNER. *Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 171.  
 WEINLAND u. GUSSMANN. *Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 167.  
 WERNER. *Ber.* **43**, (1910) 2286; **44**, (1911) 3132.

## A, I, h) Triaquotriamminchromisalze. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]\text{X}_3$ .

*Auf S. 520 lies Abschnitt h) folgendermaßen:*

1. *Chlorid.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]\text{Cl}_3$ . — 1. Man löst 1 g Chromtetroxydtriammin unter guter Kühlung in etwa 8 ccm verd. HCl und leitet in die tief rote Lsg. etwa 3 Stunden lang unter guter Kühlung einen langsamen Strom HCl ein. Es scheiden sich hellrote, nadelige Kristalle ab, die sich aus wss. Lsg. unter Zusatz weniger Tropfen konz. HCl umkristallisieren lassen. Ausbeute 0.8 g. RIESENFELD u. SEEMANN (*Ber.* **42**, (1909) 4231). — 2. Man überschichtet 1 g Dichloroaquotriamminchlorid (A, III, d, 3) mit einem Gemisch von 8 ccm W. und 5 ccm Pyridin, scheidet aus der nach 5 Minuten erhaltenen violettbraunen Lsg. nach dem Filtrieren durch festes KJ Hydroxojodid ab. verreibt dieses in kleinen Anteilen mit wenig konz. HCl, löst in wenig W., setzt bei 0° gesättigte HCl zu, wäscht den braunroten kristallinischen Nd. mit A. und trocknet neben  $\text{P}_2\text{O}_5$ . WERNER (*Ber.* **43**, (1910) 2290). [Im Original auch Angaben über eine (1) vollkommen entsprechende Methode.]

	Berechnet	RIESENFELD u. SEEMANN Gefunden	
Cr	19.76	19.66	19.76
N	15.97		15.50
Cl	40.33		40.50

2. *Perchlorat.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3](\text{ClO}_4)_3$ . — Aus konz. Lsg. des Chlorids und käuflicher  $\text{HClO}_4$ . — Bläufrote blättrige Kristalle. — Gef. 11.15% Cr. 23.02 Cl (ber. 11.44, 23.34). WERNER (*a. a. O.*, 2291).

3. *Bromid.* — Hierher Abschnitt h, 1.) von S. 520.

4. *Chloridnitrat.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]\text{Cl}_2(\text{NO}_3)$ . — Man gibt zu einer abgekühlten konz. wss. Lsg. des Chlorids tropfenweise konz.  $\text{HNO}_3$ . — Zinnoberrote Kristalle; l. in W. mit tief roter Farbe. RIESENFELD u. SEEMANN (*a. a. O.*, 4232). [Siehe auch WERNER (*a. a. O.*, 2291).]

	Berechnet	RIESENFELD u. SEEMANN		Berechnet	WERNER	
		Gefunden			Gefunden	
Cr	17.97	18.32	18.18	17.93	17.68	17.68
Cl	24.45	24.44		24.48	24.19	24.18
N	19.36	19.10	18.82	19.91	19.75	

## II, a) Hydroxopentamminchromisalze. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{X}_2$ .

*Dithionat.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})](\text{S}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 524, auf der letzten Zeile des zweiten Absatzes von a). — Die Jahreszahl der Arbeit von JÖRGENSEN muß „1882“ statt „1892“ lauten.

Auf S. 533 ist vor Abschnitt i) einzufügen:

### h<sup>a</sup>) Nitratodiaquotriamminchromisalze. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2(\text{NO}_3)]\text{X}_2$ .

*Nitrat.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ . — Man versetzt 3 ccm mit Eis gekühlter konz.  $\text{HNO}_3$  allmählich mit 0.5 g Chromtetroxydtriammin. Aus der roten Lsg. allmählich Abscheidung rosaroter Kristalle, die aus einer k. Lsg. in wenig verd.  $\text{HNO}_3$  durch rauchende  $\text{HNO}_3$  umgefällt werden. Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . RIESENFELD u. SEEMANN (*a. a. O.*, 4231).

	Berechnet	RIESENFELD u. SEEMANN	
		Gefunden	
Cr	16.02	16.26	16.06
N	25.88	25.58	25.74

Auf S. 542 ist vor Abschnitt l) einzufügen:

### k<sup>a</sup>) Chlorodiaquotriamminchromisalze. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2\text{Cl}]\text{X}_2$ .

1. *Sulfat.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2\text{Cl}]\text{SO}_4$ . — Man gibt zu einer gekühlten wss. Lsg. (a) des Chlorids der Reihe oder (b) des Triaquotriamminchlorids [Verb. A, I, h, 1; s. vorher] tropfenweise konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dann einen Überschuß von A. — Blauvioletter voluminöser Nd. Im feuchten Zustand sehr hygroskopisch. Die wss. Lsg. ist violett und scheidet auf Zusatz von A. die Verb. ab. RIESENFELD u. SEEMANN (*a. a. O.*, 4230).

	Berechnet	RIESENFELD u. SEEMANN		
		Gefunden		
		(a)	(b)	
Cr	19.24	19.07	19.41	19.08
N	15.55	14.76		14.92
Cl	13.09	13.99		12.50
$\text{SO}_4$	35.47	35.16		35.78

2. *Chlorid.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . — Man erhitzt die konz. wss. Lsgg. der Dichlorodiaquotriamminchloride [siehe weiter unten] auf Siedetemp. Farbumschlag nach Rot; in der Kälte auf Zusatz weniger Tropfen konz.  $\text{HCl}$  Abscheidung dunkelroter nadeliger Kristalle, die einen leichten Stich ins Violette zeigen. — In W. l. mit roter Farbe. RIESENFELD u. SEEMANN (*a. a. O.*, 4230).

	Berechnet	RIESENFELD u. SEEMANN	
		Gefunden	
Cr	21.21	21.52	
N	17.14	17.10	
Cl	43.29	43.80	

Auf S. 546 ist vor Abschnitt p) einzufügen:

### o<sup>a</sup>) Bromodiaquotriamminchromisalze. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2\text{Br}]\text{X}_2$ .

1. *Sulfat.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2\text{Br}]\text{SO}_4$ . — Aus der Lsg. des Chlorids in wenig W. durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Kühlung. — Violett. WERNER (*a. a. O.*, 2295).

	Berechnet	WERNER	
		Gefunden	
Cr	16.51	16.80	16.67
Br	25.38	25.22	25.04
S	10.16	10.25	10.23

2. *Chlorid*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2\text{Br}]\text{Cl}_2$ . — Aus der konz. k. wss. Lsg. des Bromids durch konz. HCl. Umfällen des Nd. aus wss. Lsg. mit konz. HCl. Waschen mit A. und Ae., Trocknen neben  $\text{P}_2\text{O}_5$ . — Rotvioletttes Kristallpulver. WERNER (*a. a. O.*, 2294).

	Berechnet	WERNER	
		Gefunden	
Cr	17.93	17.77	17.82
N	14.49	14.40	14.27
Br	27.58	27.71	
Cl	24.46	24.43	

3. *Bromid*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_2\text{Br}]\text{Br}_2$ . — Man trägt in 50 g abgekühlte HBr (D. 1.49) 5 g Triamminchromtetroxyd ein, erhitzt die Lsg. auf freier Flamme zum Kochen, bis keine Br-Dämpfe mehr entweichen, und setzt zur abgekühlten Fl. unter guter Kühlung 30 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Abscheidung eines braunen bis braunroten Kristallpulvers. Filtrieren über Glaswolle. Ausbeute 2.5 g. — Setzt man zur schnell filtrierten Lsg. dieses Pulvers in möglichst wenig W. rauchende HBr, so scheiden sich rotviolette Kristalle aus, die abfiltriert, mit A. und Ae. gewaschen und neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet werden. WERNER (*a. a. O.*, 2293).

	Berechnet	WERNER	
		Gefunden	
Cr	13.72	13.83	13.87
N	11.08	11.35	11.19
Br	63.31	62.89	62.32

### III,c) Dichlorodiäthylendiaminchromisalze. $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ .

#### α) Cisreihe; inaktive Salze.

So lies auf S. 553 statt „α) Cisreihe.“ 1,2 Salze.“

4. *Chlorid*.  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 554 nach Darst. γ). — δ) Man erhitzt 100 g pulverisiertes blaues Kaliumchromioxalat so lange mit 320 ccm 10%ig. Äthylendiamin-Lsg. in einer Porzellanschale auf freier Flamme und unter fortwährendem Rühren, bis sich aus der dunkelvioletten Lsg. rotes  $[\text{Cren}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  abzuscheiden beginnt, filtriert es nach dem Erkalten ab (Ausbeute 45 g), verreibt 30 g davon mit 40 ccm konc. HCl zu einem Brei, den man stehen läßt, bis eine Probe auf Thon gelbes  $[\text{Cren}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$  zurückläßt (Ausbeute 8 g; Abziehen, Waschen mit A. und Ae.), erhitzt 20 g davon vorsichtig unter Umschütteln so lange mit 20 ccm konz HCl in einem Erlenmeyerkolben, bis es völlig gelöst ist, und die Lsg. eine kirschrote Farbe angenommen hat (etwa 3 Minuten), versetzt die Lsg. unter kräftigem Verreiben mit dem Spatel so lange tropfenweise mit A., bis sich ein violettes Salz abzuscheiden beginnt, läßt stehen, saugt den dicken violetten Brei der Verb. scharf ab und wäscht mit A. und Ae. Ausbeute 8 g. Geeignetes Salz für Spaltungsversuche. Reinigen durch Umfällen mit HCl. WERNER (*Ber.* 44, (1911) 3135). [S. a. PFEIFFER u. TRIESCHMANN (*Ber.* 37, (1904) 4288. 4290; *Ann.* 342, (1906) 294.)]

Auf S. 556 ist vor „ $\beta$ ) Transreihe“ einzuschalten:

$\alpha^1$ ) **Cisreihe; rechtsdrehende Salze.**

WERNER ist es gelungen, die violetten Dichlorodiäthylendiaminchromsalze in die optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. Das d-Dichlorodiäthylendiaminchromradikal gibt ein wl. Salz mit der l-Bromcamphersulfonsäure; das l-Dichlorodiäthylendiaminchromradikal ein wl. Salz mit der d-Bromcamphersulfonsäure. [1911.] Durch die Tatsache, daß sich die violetten Dichlorodiäthylendiaminchromsalze in optisch aktive Modifikationen spalten lassen, werden die von P. PFEIFFER [1904] bestimmten Konfigurationsformeln der stereoisomeren Diacidochromsalze bestätigt. — [Wenn nichts Besonders angegeben ist, beziehen sich im folgenden die Drehungswerte auf wss. Lsgg. und auf weißes Licht.]

1. *Nitrat*.  $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ . — Man löst das d-Chlorid (1 g) in 3 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  und gibt zur Lsg. unter Reiben mit dem Platinspatel und guter Kühlung tropfenweise wenig A. — Violettes kristallinisches Pulver, das mit A. und Ae. gewaschen wird. Ll. in W.  $[\alpha]^{200} = +122^\circ$ ;  $[\text{M}]^{200} = +372^\circ$ . — Gef. 16.91% Cr (ber. 17.04). WERNER (*a. a. O.*, 3140).

2. *Chlorid*.  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$ . — Man löst 3.5 g der Verb.  $\alpha^1, 4$ ) in 4 ccm konz.  $\text{HCl}$ , versetzt die schnell filtrierte Lsg. mit wenig A. und reinigt den kristallinischen Nd. durch Umfällen aus konz. k. wss. Lsg. mit einigen Tropfen konz.  $\text{HCl}$ . — Kleine violette Nadelchen. Sll. in W.  $[\alpha]^{190} = +140^\circ$ ;  $[\text{M}]^{190} = +415.10^\circ$ ; das Drehungsvermögen nimmt in wss. Lsg. bald ab. — Gef. 17.63% Cr (ber. 17.53). WERNER (*a. a. O.*, 3138).

3. *Bromid*.  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Br}$ . — Man versetzt die filtrierte Lsg. von 1 g des d-Chlorids in 6 ccm W. tropfenweise mit konz.  $\text{HBr}$  und reinigt die kleinen rotvioletten Nadeln der rohen Verb. durch Umfällen in konz. wss. Lsg. mit einigen Tropfen konz.  $\text{HBr}$ . — Rotviolette glänzende kleine Nadeln. Ll. in W.  $[\alpha]^{200} = +124^\circ$ ;  $[\text{M}]^{200} = +400.52^\circ$ ; das Drehungsvermögen nimmt in wss. Lsg. schnell ab. — Gef. 15.91% Cr (ber. 16.04). WERNER (*a. a. O.*, 3139).

4. *l-Bromcamphersulfonat*.  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}$ . — Man versetzt eine filtrierte frische Lsg. von 10 g inaktivem Dichlorochlorid [siehe oben] in 200 ccm W. mit 18 g l-Ammoniumbromcamphersulfonat und schüttelt das Ganze 5 Minuten lang kräftig durch. — Kleine glänzende Kristallschüppchen, die abfiltriert und mit A. und Ae. gewaschen werden. Für weißes Licht:  $[\alpha] = +34^\circ$ ;  $[\text{M}] = +188.02^\circ$ . Für Natriumlicht:  $[\alpha]_{\text{D}} = +32^\circ$ ;  $[\text{M}]_{\text{D}} = +176.9^\circ$ . — Gef. 9.49% Cr (ber. 9.40). WERNER (*a. a. O.*, 3137).

$\alpha^2$ ) **Cisreihe; linksdrehende Salze.**

1. *Nitrat*.  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ . — Darst. wie bei Verb.  $\alpha^1, 1$ ). — Violettes kristallinisches Pulver. Ll. in W.  $[\alpha]^{20} = -120^\circ$ ;  $[\text{M}]^{220} = -366^\circ$ ; nach 3 Stunden ist die wss. Lsg. inaktiv. — Gef. 17.00% Cr (ber. 17.04). WERNER (*a. a. O.*, 3139).

2. *Chlorid*.  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$ . — Aus Verb.  $\alpha^2, 4$ ) entsprechend der Darst. von Verb.  $\alpha^1, 2$ ). — Kleine violette Nadelchen. Sll. in W. Drehungsvermögen in halb verd.  $\text{HCl}$ :  $[\alpha] = -65^\circ$ ;  $[\text{M}] = -192.72^\circ$ ; bei einer zweiten Probe  $-70^\circ$  und  $-207.55^\circ$  (das Drehungsvermögen nimmt schnell ab); in wss. Lsg. (0.5%ig):  $[\alpha]^{210} = -140^\circ$ ;  $[\text{M}]^{210} = -415.10^\circ$ ; in 14 Stunden ist die Lsg. inaktiv. WERNER (*a. a. O.*, 3138).

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	17.53	17.78	
Cl	35.91	35.86	
H <sub>2</sub> O	6.04	4.2	4.66

3. *Bromid*.  $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Br}$ . — Darst. wie bei Verb.  $\alpha^1, 3$ ). — Rotviolette glänzende kleine Nadeln. L. in W.  $[\alpha]^{210} = -130^\circ$ ;  $[\text{M}]^{210} = -419.90^\circ$ ; nach 14 Stunden ist die wss. Lsg. inaktiv. — Gef. 15.85% Cr (ber. 16.09). WERNER (*a. a. O.*, 3139).

4. *d-Bromcamphersulfonat*.  $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}$ . — Analog Darst. der Verb.  $\alpha^1, 4$ ). — Kleine glänzende Kristallschüppchen. Ziemlich gut l. in W. Die violette Farbe der frischen Lsg. wird beim Stehen schließlich gelbstichig rot.  $[\alpha] = -35^\circ$ ;  $[\text{M}] = -193.55^\circ$ . — Gef. 9.55% Cr (ber. 9.40). WERNER (*a. a. O.*, 3137).

#### d) Dichloroaquotriamminchromisalze. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}_2]\text{X}$ .

3. *Chlorid*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . — Zu S. 559,  $\beta$ ) unter Abschnitt 3. — *Salz I*: Man löst 1 g Chromtetroxydtriammin unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 6 ccm verd. HCl. Aus der roten Lsg. scheiden sich nach Zusatz von etwa 10 ccm konz. HCl und nach längerem Stehen in der Kälte rotviolette schneeflockenähnliche Kristalle ab, die sich aus wss. konz. Lsg. durch Zusatz von konz. HCl umkristallisieren lassen. Ausbeute 1 g. L. in W., primär mit blauer Farbe. Identisch mit der Wernerschen Verb. Ein isomeres *Salz II* entsteht, wenn man zum Lösen des Chromtetroxydtriammins konz. HCl verwendet. Graue nadelige Kristalle. In k. W. ziemlich unl., beim Erwärmen l. mit roter Farbe. — *Isomeres Salz III*: Erwärmt man etwa 2 g des Salzes I in HCl-Lsg. auf etwa  $60^\circ$ , bis Farbenumschlag nach Grün eingetreten ist, und saugt die Lsg. im Exsikkator ab, so scheiden sich dunkelgrüne nadelige Kristalle aus. L. in W. mit grüner Farbe. — Die drei Salze sind vielleicht stereoisomer zueinander. RIESENFELD u. SEEMANN (*a. a. O.*, 4229).

Berechnet	RIESENFELD u. SEEMANN						
	I		Gefunden		III		
			II				
Cr	22.89	22.70	22.89	23.25	23.10	22.97	22.70
N	18.50			18.30		16.10	16.03
Cl	46.71	46.64		46.74		50.63	

Auf S. 566 ist vor Abschnitt i) einzuschalten:

#### ha) Dibromo-aquotriamminchromisalze. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_2]\text{X}$ .

1. *Nitrat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_2]\text{NO}_3$ . — Fällen einer k. frisch bereiteten wss. Lsg. des Bromids mit wenig konz.  $\text{HNO}_3$ . — Grüne kleine Kristalle. Zwl. in Wasser. WERNER (*Ber.* 43, (1910) 2293).

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	15.16	14.97	14.99
Br	46.63	46.41	46.49
N	16.33	16.09	

2. *Sulfat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_2]\text{SO}_4$ . — Versetzen einer konz. frisch bereiteten wss. Lsg. des Bromids mit wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Dunkelgrüne Kriställchen. WERNER (*a. a. O.*, 2293).

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	15.80	15.88	15.68
N	12.76		12.88
Br	48.6		48.36
S	4.86		4.6

3. *Bromid*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_2]\text{Br}$ . — Man trägt in 50 g gut gekühlte HBr (D. 1.49) langsam 5 g Triamminchromtetroxyd ein, versetzt die Lsg. unter guter Kühlung mit 30 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fällt den nach einiger Zeit reichlich entstehenden Nd. aus der schnell filtrierten konz. wss. Lsg. mit konz. HBr um. — Intensiv grünes klein kristallinisches Pulver. L. in W. mit grüner Farbe, die ziemlich schnell in Blaurot übergeht. Versetzt man eine konz. wss. Lsg. mit der ber. Menge einer konz. wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., filtriert vom ausgeschiedenen  $\text{AgBr}$  ab, sättigt das Filtrat mit HCl und gibt zur wss. Lsg. des ausgeschiedenen Salzes  $\text{HNO}_3$ , so erhält man das charakteristische graublau Dichloroaquotriamminnitrat [A. III, d, 1.]. WERNER (*a. a. O.*, 2292, 2293).

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	14.40	14.14	14.32
N	11.63	11.36	11.43
Br	66.47	66.14	66.61

4. *Jodid*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_2]\text{J}$ . — Man gibt zu einer frisch bereiteten k. wss. Lsg. des Bromids einige Kristalle von KJ. — Grünes kristallinisches Pulver. Wl. in Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 2292).

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	12.75	12.50	12.34
Br	39.21	39.22	39.18
J	31.10	31.15	30.96

5. *Rhodanid*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_2]\text{SCN}$ . — Aus frisch bereiteter wss. Lsg. des Bromids durch  $\text{KSCN}$ . — Grüner klein kristallinischer Niederschlag. WERNER (*a. a. O.*, 2292).

	Berechnet	WERNER Gefunden	
Cr	15.34	15.47	15.77
Br	47.18	47.21	46.93
S	9.44	9.86	9.52

#### IV. Verbindungen der $\text{CrA}_3$ -Gruppe.

Auf S. 581 ist nach Abschnitt c) einzuschalten:

c<sup>a</sup>) *Trichlorotriamminchrom*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ . — Man trägt 5 g Triamminchromtetroxyd in 50 ccm gut gekühlte konz. HCl unter ständigem Umrühren ein, filtriert den grau- bis blaugrünen Nd. (wahrscheinlich ein Gemenge von Dichloroaquotriamminchlorid und unreinem Trichlorotriamminchrom) ab, läßt das Filtrat 1 bis 2 Tage lang stehen, wäscht den reichlichen Nd. so lange mit W., bis das Waschwasser farblos abläuft und trocknet mit A. und Ae. — Groß kristallinisch, intensiv blau mit schwach grünlichem Stich, fein verteilt grünlichblau. Unl. in k. W.; l. in w. W. mit blauer Farbe. Aus der blauen wss. Lsg. lassen sich Dichloroaquotriamminsalze ausfällen. — Gef. 24.5% Cr, 50.67 Cl (ber. 24.87, 50.88). WERNER (*Ber.* 43, (1910) 2290).

## B. Mehrkernige Chromisalze.

Auf S. 616 ist vor Abschnitt C. einzuschalten:

### h) Hexaacetatotriammintrichromisalze.

*Jodid.*  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_2]\text{J}$ . — Man leitet  $\text{NH}_3$  in eine alkoh. Lsg. von  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$  ein und setzt das Reaktionsprod. mit KJ um. — Hellgrünes Pulver, u. Mk. blaßgrüne feine Nadelchen. WEINLAND u. BÜTTNER (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 171).

	WEINLAND u. BÜTTNER	
	Berechnet	Gefunden
Cr	21.65	22.2 22.2
C	19.93	20.07
H	4.04	3.99
N	5.81	6.00
J	17.58	17.35

### i) Hexaacetatotripyridintrichromisalze.

*Allgemeines.* — Die einfachsten Salze dieser Reihe besitzen die Formel  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2]\text{X}$ ; ihre Konstitution ist noch nicht aufgeklärt. In bezug auf die beiden Hydroxylgruppen verhalten sie sich wie Dihydroxoverbindungen; sie vermögen also ein und zwei Äq. Säuren zu addieren unter B. der Hydroxoquo- und der Diaquosalze  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{X}_2]$  und  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$ .

Zur Darstellung geht man von dem komplexen  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$  aus. Es gibt bei der Einw. von Pyridin ein Gemenge von  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{COO})$  und  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})_2$ , aus dessen wss. Lsg. sich auf Zusatz von Alkalisalzen und Säuren die einzelnen Verbb. der komplexen Reihe in meist reiner Form ausscheiden. Je nach dem Fällungsmittel erhält man ein Dihydroxo-, Hydroxoquo- oder Diaquosalz. WEINLAND u. GUSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 167).

1. *Nitrat.*  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2]\text{NO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer Lsg. von 10 g des Rohacetats der Reihe in etwa 3 l W. durch Zusatz einer gesättigten wss. Lsg. von  $\text{KNO}_3$ . Waschen des Nd. mit wenig k. W. — Graugrünes Pulver, u. Mk. blaßgrüne Nadeln. 1 g Nitrat löst sich in 216.9 g Wasser. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 179).

2. *Chlorostannat.*  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{SnCl}_6), 7\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt eine Lsg. von 10 g Rohacetat der Reihe in 400 g W. mit einer wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SnCl}_6$  oder einer Lsg. von  $\text{SnCl}_4$  in verd. HCl bis zum Auftreten von Schlieren. — Hellgraues Pulver, u. Mk. feine Nadeln. Schwerer l. in W. als das Chloroplateat der Reihe. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 180).

WEINLAND u. GUSSMANN			WEINLAND u. GUSSMANN		
1.	Berechnet	Gefunden	2.	Berechnet	Gefunden
Cr	16.74	16.71 16.76	Cr	12.60	12.48
C	34.69	34.60	C	26.10	25.75
H	5.18	5.15	H	4.06	3.96
N	6.00	5.97	N	3.38	3.28
$\text{NO}_3$	6.64	6.9	Sn	9.60	10.4

3. *Chloroplateat.*  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2]_2(\text{PtCl}_6)$ . — Man versetzt eine Lsg. von 2 g Acetat (mit  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  umgefälltes Rohacetat), Nitrat oder Chloridacetat der Reihe in 800 ccm W. mit einer wss. Lsg. von 1.5 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Silbergraues Pulver; u. Mk. graugrüne flache, zu Büscheln vereinigte Nadeln. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 180).

4. *Jodid*.  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2]\text{J}$ . — Aus einer Lsg. von 10 g Rohacetat der Reihe in 4 l W. auf Zusatz einer wss. Lsg. von 20 g KJ. Waschen des Nd. mit W. — Graugrüne Nadeln; u. Mk. blaßgrüne, fast farblose, gerade abgeschnittene Prismen. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 177).

3.	WEINLAND u. GUSSMANN		4.	WEINLAND u. GUSSMANN	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Cr	15.86	16.05	Cr	17.21	17.31 17.40
C	32.80	32.56	$\text{CH}_3\text{COO}$	38.97	39.4
H	3.55	3.51	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	26.11	25.0
N	4.26	4.21	C	35.67	35.86
Pt	9.89	9.86	N	4.62	4.66
			H	3.88	4.16
			J	13.97	14.07

5. *Acetate*. — „*Rohacetat*“: Man löst 20 g  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  in 35 g W. und fügt 13.5 g Pyridin hinzu. Erhitzt man nun die klare tiefgrüne Fl. etwa 10 Minuten in einem offenen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten das Rohacetat in graugrünen, aus feinsten mkr. Nadelchen bestehenden Massen aus. Die Mutterlauge liefert beim Stehen an der Luft oder über Natronkalk noch etwas Acetat. Trocknen auf Thon. Ausbeute 12 bis 15 g. — Das Rohacetat ist ein Gemenge von *Dihydroxomonoacetat*  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{COO})$  und *Hydroxoquodiacetat*  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})_2$ , dem etwas Pyridinacetat beigemischt ist. Fällt man die wss. Lsg. des Rohacetats mit einem Gemenge von  $\text{CH}_3\text{COONa}$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , so erhält man, je nach der Menge der Essigsäure, *Diaquotriacetat*  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)](\text{CH}_3\text{COO})_3$  oder aber ein Gemenge von diesem und *Hydroxoquodiacetat*, oder auch letztere Verb. allein. — Zur Darst. von reinem *Diaquotriacetat* fügt man zu einer Lsg. von 15 g Rohacetat in 300 ccm W. 50 g Eisessig und eine konz. wss. Lsg. von 20 g Natriumacetat. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 174).

	WEINLAND u. GUSSMANN	
	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)](\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
Cr	14.38	14.1
C	36.43	36.47
H	5.56	5.37
N	3.86	3.85

6. *Nitratacetate*.  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt die wss. Lsg. von 10 g Rohacetat in  $2\frac{1}{2}$  l W. mit 100 ccm 15% ig. Essigsäure und dann mit gesättigter  $\text{KNO}_3$ -Lsg. — Graugrünes Pulver, u. Mk. feine Nadeln. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 180).

7. *Chloridacetate*.  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt zu einer Lsg. von 10 g Rohacetat in etwa 500 ccm W. 15 ccm 15% ig. Essigsäure und so lange gesättigte  $\text{KCl}$ -Lsg., bis nach etwa einer Minute die Abscheidung der Verb. beginnt. — Graugrünes Pulver, u. Mk. sehr feine Nadeln. L. in Wasser. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 178).

6.	WEINLAND u. GUSSMANN		7.	WEINLAND u. GUSSMANN	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Cr	16.32	16.03	Cr	15.87	15.66
C	36.34	36.24	C	35.33	35.24
H	4.73	4.77	H	5.22	4.84
N	5.85	6.0	N	4.27	4.11
			Cl	3.60	3.65

8. *Ferricyanid*.  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2]_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt zu einer Lsg. von 12 g Rohacetat in etwa  $1\frac{1}{2}$  l W. eine Lsg. von 15 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in 50 g W. — Blaugrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe; u. Mk. ebenso gefärbte rechtwinklige Tafeln. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 182).

9. *Chromat*.  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2](\text{Cr}_2\text{O}_7)[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2(\text{OH})] \frac{1}{2}\text{CrO}_4$ . — Man versetzt eine Lsg. von 10 g Rohacetat in 3 l W. mit einer Lsg. von 20 g  $\text{CrO}_3$  in 100 ccm W. Waschen des Nd. mit wenig W. — Schmutzig gelbgrünes Pulver; u. Mk. gelbe flache, schlecht begrenzte Prismen. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 182).

8.	WEINLAND u. GUSSMANN		9.	WEINLAND u. GUSSMANN	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Cr	17.25	17.5	Cr <sup>III</sup>	17.00	16.95
C	38.40	38.22	Cr <sup>VI</sup>	7.09	7.18 7.24
H	4.63	4.66	C	35.20	34.5
N	7.73	7.45	H	3.89	3.89
Fe	2.05	2.15 2.20	N	4.57	4.55

10. *Permanganat*.  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Py}_3(\text{OH})_2](\text{MnO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt eine Lsg. von 10 g Rohacetat in 5 l W. mit einer Lsg. von etwa 10 g  $\text{KMnO}_4$  in 20 g W. Waschen des Nd. mit etwas k. W. — Violettes Pulver; u. Mk. rosarote Stäbchen. Swl. in Wasser. WEINLAND u. GUSSMANN (*a. a. O.*, 181).

	WEINLAND u. GUSSMANN	
	Berechnet	Gefunden
Cr	17.02	17.26
C	35.28	35.05
H	4.10	4.4
N	4.58	4.44
Mn	5.98	5.68 5.65

P. Pfeiffer.

## Chrom und Kalium.

I. **Chrom, Kalium und Sauerstoff**. D. *Kaliumchromat*. a)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . — Gleich hier hinter lies im letzten Absatz auf S. 621. —  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Natürlich als *Tarapacait* in lebhaft gelben kleinen Fragmenten im Kaliche ( $\text{NaNO}_3$ ). A. RAIMONDI (*Minéraire du Pérou*, 1878; *Bull. soc. franç. minér.* 1, (1878) 144).

Zu S. 622, Z. 10 v. o. — Zwillinge wie bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . MITSCHERLICH. Zwillinglamellen auch beim Erhitzen. BAUMHAUER (*Z. d. Geol. Ges.* 35, (1883) 639). Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen a. Achse b ist erste Mittellinie.  $\beta = 1.7131$  (C), 1.7154 (B), 1.7703 (F);  $2V = 51^\circ 40'$ ,  $2E = 97^\circ 30'$ . TOPSÖE u. CHRISTIANSEN.  $2E = 92^\circ$ ; schwache Dispersion,  $\rho > v$ . GRÄLICH u. LANG. — Über  $666^\circ$  [vgl. unten] hexagonal. E. GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* 58, 102; *C.-B.* 1908 I, 2133).

Zu S. 622, Z. 14 v. o. — Setzt man die Kristallisationsgeschwindigkeit des reinen  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 1.00$ , so wird sie durch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.75. MARC u. WENK (*Z. physik. Chem.* 68, (1909) 104; *C.-B.* 1910 I, 80).

Zu S. 622, Z. 17 v. o. — D.<sup>13</sup> 2.7319. J. L. ANDREAE (*Z. physik. Chem.* 76, 491; *C.-B.* 1911 I, 1622).

Zu S. 622, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — Nach der Basis geschliffene Platten zeigen nach schwachem Glühen sehr viele Zwillinglamellen. Die Umwandlung bewirkt häufig Zerspringen der Platten und kräftiges Fortschleudern. O. LEHMANN (*Molekularphysik*, Leipzig 1888, I, 172).

Zu S. 622, Z. 3 v. u. im zweiten Absatz. — F. 971°. Thermischer Umwandlungspunkt 666°. Die Farbe ändert sich beim Erhitzen allmählich mit der Temp. von Hellgelb nach Dunkelrot (schon bei 100° deutlich etwas dunkler gelb, bei 250° etwa apfelfinengelb, bei 400° wie  $K_2Cr_2O_7$ ). Sie ist nicht wesentlich von der Zeitdauer des Erhitzens abhängig. Ihre Änderung zeigt keine polymorphe Umwandlung an. Beim ersten Erhitzen erfolgt Dekrepitieren durch eingeschlossene Mutterlauge; es hält bis zur Umwandlungstemp. an. GROSCHUFF. Wechselt seine gelbe Farbe bei der Annäherung an eine Bunsenflamme in ein prachtvolles Rot, beim Erkalten wieder gelb. F. RINNE (*N. Jahrb. Miner.* 1900 I, 171).

Zu S. 622, Ende des dritten Absatzes. — Ausdehnungskoeffizient zwischen 18° bis 56°:  $101 \times 10^{-6}$ . ANDREAE.

Zu S. 622, Ende des vorletzten Absatzes. — L. in geschm.  $KNO_3$ ; krist. beim Erkalten in Formen, die anfänglich einen anderen Habitus wie später haben. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis d. anorg. Schmelzverb., Braunschweig* 1881; *Z. Kryst.* 5, (1881) 613); von ungeändertem Habitus. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 5, (1881) 613).

Auf S. 623 ist vor dem dritten Absatz einzufügen:

β) Mit 4 Mol.  $H_2O$ . — Zersetzungsprod. des  $K_5[(CrO_4)_2(CN)_5] \cdot 5H_2O$ . — Man löst die bei der Darst. von  $K_5[(CrO_4)_2(CN)_5] \cdot 5H_2O$  [S. 1374] zuerst sich abscheidenden gelben Kristalle in möglichst wenig W., fällt mit A. ein rotes Öl, von dem ausgeschiedenes  $K_2CrO_4$  abfiltriert wird, überschichtet das Öl mit A., läßt im  $CaCl_2$ -Exsikkator einen Tag stehen, löst die Kristalle wieder in wenig W. und verfährt wie vor. Nach vier- bis fünfmaligem Umkristallisieren rein. — Hellgelbe durchsichtige Prismen. Etwas pleochroitisch; im polarisierten Licht parallel der langen Kante Auslöschung. Beim Liegen an der Luft, noch mehr im Exsikkator, zers. unter Abgabe von  $H_2O$ . Schwach hygroskopisch. Ll. in W. und  $NH_3$ . Die wss. Lsg. reagiert neutral und ist dunkler als die von  $K_2CrO_4$ , heller als die von  $K_2Cr_2O_7$ . RIESENFELD (*Ber.* 41, (1908) 3536). WESCH (*Über Chromsäurederivate, Dissert., Freiburg i. B. (Offenbach a. M.)* 1909, 16).

	Berechnet	WESCH			
		Gefunden			
K	29.38	29.80	29.64	29.72	
Cr	19.56	20.43	20.24	21.58	21.67
O (über $Cr_2O_3$ )	9.00	9.41	9.32	9.37	

Die beiden ersten Werte für Cr sind titrimetrisch, die beiden letzten gewichtsanalytisch bestimmt. Der geringe Mehrgehalt in letzterem Falle rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung durch  $Cr(CN)_3$  her. WESCH.

γ) *Lösungen.* — So lies auf S. 623 im Anfange des vierten Absatzes.

Zu S. 624, Ende des dritten Absatzes. — Molekulare Leitfähigkeit nach JONES u. JACOBSON (*Am. Chem. J.* 40, (1908) 355):

v	2	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	96.50	111.3	117.8	124.6	140.1	147.1	150.1	151.4
12.2°	128.1	151.9	163.5	173.7	191.1	205.5	209.2	211.5
25°	165.7	196.0	213.5	227.2	252.9	272.0	276.2	279.9
35°	197.5	235.4	256.0	272.0	303.0	327.8	330.2	334.3

[Temperaturkoeffizienten im Original].

— Prozentuale Dissoziation nach JONES u. JACOBSON:

v	2	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	63.7	73.5	77.8	82.3	92.5	97.2	99.1	100.0
12.2°	60.6	71.8	77.3	82.1	90.4	97.2	98.9	100.0
25°	59.2	70.0	76.3	81.2	90.4	97.2	98.7	100.0
35°	59.6	70.4	76.6	81.4	90.6	98.1	98.8	100.0

Zu S. 624, Ende des fünften Absatzes. — Das Absorptionsspektrum der konz. Lsg. zeigt beträchtlich stärkere Absorption als das BEERSCHE Gesetz erwarten läßt. H. C. JONES u. W. W. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

δ) *Chemisches Verhalten von  $K_2CrO_4$* . — [Hier folgt der letzte Absatz von S. 624 und der erste von S. 625.]

b)  $K_2Cr_2O_7$ . — Auf S. 625 füge auf Zeile 4 von Abschnitt b) ein. — a) *Darstellung und physikalische Eigenschaften. 1. Triklone Form.*

Zu S. 625, Ende des vorletzten Absatzes. — Beziehungen zwischen Kristallisation und Auflösung: M. LE BLANC u. W. SCHMADT (*Z. Elektrochem.* **16**, 114; *C.-B.* **1910** I, 588). Aus konz. Lsg. scheidet sich u. Mk. an den Rändern eines Tropfens zunächst sehr schnell ein Gewirr verästelter Kristallnadeln, dann langsamer tafelförmige Kristalle ab. Nach einiger Zeit wiederholt sich dieser doppelte Vorgang an irgendeiner Stelle des Tropfens usw. Er beruht darauf, daß die Lsg. sich zuerst im labilen Zustand befindet und dann plötzlich in den metastabilen übergeht. H. A. MIERS (*Miner. Mag.* **15**, 39; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 328; *C.-B.* **1909** II, 1839).

Zu S. 626, Z. 2 des zweiten Absatzes. — D. 2.670. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 306).

Zu S. 626, Z. 9 des zweiten Absatzes. — Krist. aus der Schmelze bei  $400^\circ$  in schönen durchsichtigen triklinen Kristallen, die bei der Abkühlung bei  $240^\circ$  rissig werden und zu einem undurchsichtigen Körper zerfallen. Diese Umwandlung ist trotz der starken Ausdehnung nicht von merklicher Energieänderung begleitet. (Keine Diskontinuität in der Erstarrungskurve.) R. v. SAHMEN u. G. TAMMANN (*Ann. Phys.* [4] **10**, (1903) 879). Die Umwandlung ist bei sinkender Temp. deutlich mkr. zu erkennen. Sie kann durch erneute Wärmezufuhr bei gleicher Temp. wieder rückgängig gemacht werden. O. LEHMANN.

Zu S. 626, Z. 11 im zweiten Absatz. — Wird beim Erwärmen sehr schön blutrot; nimmt beim Erkalten wieder die frühere Farbe an. RINNE. — F.  $396^\circ$ . E. GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **58**, 102; *C.-B.* **1908** I, 2134).

Zu S. 626, Ende des dritten Absatzes. — 2. *Monokline Form.* — Man bereitet mit etwa 20 g  $K_2Cr_2O_7$  eine sd. konz. Lsg., verd. diese mit  $\frac{1}{3}$  ihres Vol. an h. W., fügt, indem man im Kochen hält, ein gleiches Vol. sd. konz. KSCN-Lsg. hinzu, läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde ruhig stehen, saugt ab und wäscht mit eiskaltem W. aus. — Gelbbraunes sehr voluminöses Kristallpulver von monoklin prismatischen, durchweg vollkommen gleichmäßig ausgebildeten Blättchen. Stets tafelig nach c(001). Große Annäherung der Form an das rhombische System, sodaß die (zweiachsigen) Kristalle scheinbar orientiert auslösen. D. 2.10. Starke Doppelbrechung. Diese monokline Form ist gegen die triklone unter allen Umständen instabil und geht außerordentlich leicht in die triklone über; stets bei Berührung mit der Lsg., ja schon bei längerem Stehen an feuchter Luft. Sehr wahrscheinlich isomorph mit Ammoniumdichromat. O. HAUSER u. H. HERZFELD (*Z. physik. Chem.* **68**, (1910) 175).

β) *Lösungen.* — Hierher die Angaben hinter dem dritten Absatz auf S. 626 und auf S. 627, mit folgenden Ergänzungen:

Zu S. 627, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in sehr verd. wss. Lsg. ist größer als einem vollständigen Zerfall in 3 Ionen entsprechen würde. Wahrscheinlich werden durch eine Rk. zwischen Salz und W. in diesem Falle mehr als 3 Ionen gebildet. T. G. BEDFORD (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, 454; *C.-B.* **1910** II, 66). Das Verhältnis der gef. zur normalen Gefrierpunktserniedrigung erreicht bei sehr verd. Lsgg. den Wert 3.33, sodaß in den Lsgg.  $HCrO_4'$  zugegen ist. Ungefäher Wert der Hydrationskonstante  $K_H = 61$ , entsprechend dem Gleichgewicht  $2HCrO_4' \rightleftharpoons H_2O + Cr_2O_7''$ . M. S. SHERILL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 1524).

Zu S. 627, Ende des dritten Absatzes. — Absorptionsspektrum: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

Zu S. 627, Ende des vorletzten Absatzes. — Molekulare Leitfähigkeit nach

JONES u. JACOBSON:

v	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	109.1	116.6	122.6	129.9	133.0	133.6	136.8
12.6°	150.8	161.5	168.8	178.8	182.5	185.7	188.8
25°	195.5	209.3	219.4	231.5	237.3	240.6	245.5
35°	234.0	248.8	260.9	277.3	281.2	287.9	293.6

[Temp.-Koeffizienten im Original.]

— Prozentuale Dissoziation nach JONES u. JACOBSON:

v	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	79.8	85.2	89.6	95.0	97.2	97.7	100.0
12.6°	79.9	85.5	89.4	94.7	96.7	98.4	100.0
25°	79.6	85.3	89.4	94.3	96.7	98.0	100.0
35°	79.6	84.7	88.9	94.4	95.8	98.1	100.0

— Beim Stehen der Lsgg. ändert sich ihr Widerstand. Dies und eine geringe Änderung in der Farbe deutet auf eine langsame Änderung der Konstitution der Lsgg. SPRING (*Arch. phys. nat.* [4] **29**, 145; *Bull. soc. chim. Belg.* **24**, 109; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **29**, 163; *Bull. Acad. Belg.* **1910**, 11; *C.-B.* **1910** I, 1090, 1668).

Zu S. 627, letzte Zeile. — Absorption von  $K_2Cr_2O_7$  durch Knochenkohle usw.: S. LEVITES (*Z. Chem. Ind. Koll.* **9**, 1; *C.-B.* **1911** II, 1300).

γ) *Chemisches Verhalten.* — So lies auf S. 628, Z. 1 v. o. und füge ein:

Zu S. 628, Z. 3 v. o. — Die Zers. wird merklich bei etwa 1000° und schreitet allmählich fort unter B. schwarzgrüner, in W. unl. Oxyde. GROSCHUFF. Beim Erhitzen von  $NH_4Cl$  mit  $K_2Cr_2O_7$  [vgl. S. 343 und 1327] erfolgt die Rk. nicht nach RAMON DE LUNA (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, 183; *J. B.* **1863**, 158):  $2NH_4Cl + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O + N_2$ , sondern es entstehen neben dem N auch Stickoxyde, im Durchschnitt 53.1% N, 45.1% NO, 1.7%  $NO_2$ . Wird die Temp. durch elektrische Heizung bei 288° bis 290° konstant gehalten, so ändert sich die Menge und die Zus. der Gase, sowie die des Rückstandes. In den Gasen wurde nur die Hälfte der von der Gleichung verlangten Menge N und W. gef. Die Zus. der Gase war: 95 Vol.% N, 2 bis 5% NO, 0.6 bis 2.2%  $NO_2$ . Der Rückstand enthielt  $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$  [S. 1329]. Die Zus. des Rückstandes ist auch nach den Mengenverhältnissen der Komponenten verschieden. Bei Überschuß von  $NH_4Cl$  entsteht eine violette Verb., wahrscheinlich  $CrCl_3$ , die bei Überschuß von  $K_2Cr_2O_7$  nicht gefunden wird. Ferner enthält der Rückstand wahrscheinlich ein Nitrid [S. 1334]. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen (der Komplex von Rkk. erklärt sich aus der Annahme, daß zuerst das  $NH_4Cl$  dissoziiert, und daß  $NH_3$  schneller als HCl aus dem Rk.-Gemisch hinaus diffundiert):  $2NH_4Cl + 2HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + NO + NO_2 + 5H_2O$ . —  $3NH_4Cl + 2HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + N_2 + NO + Cl + 7H_2O$ . —  $2NH_4Cl + 4HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + 2NO + Cl + 6H_2O$ . —  $4NH_4Cl + 6HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + Cr_2O_3 + 2CrCl_3 + 2N + 11H_2O$ . —  $2NH_4Cl + 8HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + N_2 + 3Cl_2 + 8H_2O$ . FRANKFORTER, ROEHRICH u. MANUEL (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 178; *C.-B.* **1910** I, 997).

Zu S. 628, Z. 11 v. o. — HF] entfernt Cr beim Erhitzen fast völlig. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1505; *C.-B.* **1911** II, 1306).

Zu S. 628, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Verd. Lsg. löst etwas Fe; wirkt von einer bestimmten Konz. ab als Rostschutz. E. HEYN u. O. BAUER (*Mitt. Materialpr.-Amt* **26**, (1907) 1; *C.-B.* **1908** I, 2065).

Zu S. 628, vor Z. 4 v. u. — Zus. des monoklinen  $K_2Cr_2O_7$ :

		HAUSER u. HERZFELD	
$K_2O$	32.01	32.00	32.41
$Cr_2O_3$	51.69		52.21
O (aktiv)	16.30	16.25	16.18
$K_2Cr_2O_7$	100.00		100.80
			100.26

Dann ist einzufügen:

b<sup>a</sup>)  $K_2CrO_4$  mit  $K_2Cr_2O_7$ . — Die Schmelze hat einen eutektischen Punkt bei  $393^{\circ}$  und 99%  $K_2Cr_2O_7$ . Beim Umwandlungspunkt des  $\alpha$ - in  $\beta$ - $K_2CrO_4$  ( $666^{\circ}$ ) enthält sie etwa 75.5%  $K_2Cr_2O_7$ . GROSCHUFF.

c)  $K_2Cr_3O_{10}$ . — Zu S. 629, Z. 4 v. o. — Man gießt von zuerst ausgeschiedenem  $KNO_3$  ab und dampft ein wenig ein. Gereinigt durch Umkristallisieren aus  $HNO_3$ , D. 1.2. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 25).

Zu S. 629, Z. 10 im zweiten Absatz. — Zers. sich beim Schmelzen. GROSCHUFF.

d)  $K_2Cr_4O_{13}$ . — Zu S. 629, Z. 3 v. u. — Will man nicht mkr. Kristalle erhalten, so stellt man eine leicht übersättigte Lsg. von c) in  $HNO_3$ , D. 1.41. her, gibt ein Stückchen von d) hinein und läßt bei einer  $20^{\circ}$  nicht übersteigenden Temp. 5 oder 6 Tage stehen. WYROUBOFF.

Zu S. 630, Z. 12 v. o. — Wl. in k., zll. in h. Wasser. WYROUBOFF.

Zu S. 630, Schluß von Abschnitt D. — Gef. 18.91%  $K_2O$ , 78.79  $CrO_3$ , Summe 97.75 (ber. 18.98, 81.02). WYROUBOFF.

E. *Kaliumperchromate*. b)  $K_3CrO_8$ . *Rotes Kaliumperchromat*. — (Gleich hier hinter füge auf S. 631 ein. —  $\alpha$ ) *Wasserfrei*.

Auf Seite 631 füge hinter Abschnitt b) [jetzt b,  $\alpha$ ] ein:

$\beta$ ) *Wasserhaltig*. — Man läßt eine Mischung von 20 ccm 25%<sub>ig</sub>. KCN-Lsg. mit 10 ccm 50%<sub>ig</sub>.  $CrO_3$ -Lsg. in einer Eis-NaCl-Kältemischung zu einem Brei erstarren, gibt unter ständigem Umschwenken langsam 5 ccm 30%<sub>ig</sub>.  $H_2O_2$  zu, wobei das Gemisch den vollständig auftauen darf, läßt nach beendeter Einw. noch 2 Stunden in Eispackung stehen, sodaß die Lsg. weder vollkommen erstarrt, noch vollständig auftaut, und filtriert nach Entfernung aus der Eispackung sofort nach dem Auftauen schnell. Kann, ebenso wie  $K_2CrO_4 \cdot 4H_2O$  [S. 1370], nur aus KCN-haltiger Lsg. gewonnen werden. [Über die Reinigung vgl. das Original.] — Rhombische Platten, deren spitzer Winkel etwa  $45^{\circ}$  beträgt. Etwas heller und durchsichtiger als das gewöhnliche Kaliumperchromat. Zeigt keinen merklichen Pleochroismus; im polarisierten Licht parallel zur kurzen Kante Auslöschung. Wird wasserfrei beim Liegen an der Luft oder beim Übergießen mit A. und Ae. Läßt sich ohne Verlust an Kristallwasser nicht trocknen, sodaß der Gehalt daran nicht bestimmt werden konnte. In W. bei  $0^{\circ}$  hinreichend l. und sehr beständig. Gefrierpunktserniedrigung (im Mittel aus je 2 höchstens um  $0.003^{\circ}$  vom Mittelwerte abweichenden Best.) 0.043, 0.051, 0.026, 0.053, also Mol.-Gew. 68.41, 81.81, 61.55, 78.72, demnach, da für vollkommene Dissoziation sich der Wert 74.39 ber., in verd. wss. Lsg. weitgehend dissoziiert. Ein indifferentes, nicht dissoziierendes Lsg.-Mittel konnte nicht gefunden werden. Aequivalente Leitfähigkeit bei  $\varphi = \text{ccm/g-Aeq.}$ :

	99180	198400	396700									
$\varphi$	67.64	70.18	67.56	71.76	73.38	77.37	74.86	74.86	72.32	77.28	80.42	80.81
$\Lambda$	69.28					75.12					77.71	
A im Mittel												

Aus A und  $A_{\infty} = 83.9$  (durch graphische Extrapolation): Dissoziationsgrad 83, 90, 93. — Elektrolytische Beweglichkeit  $\frac{1}{3} CrO_3^{III} = 18.6$ . RIESENFELD nach KUTSCH (*Ber.* 41, (1908) 3941). [Näheres bei KUTSCH (*Dissert., Freiburg i. B.* 1907).]

III. *Chrom, Kalium und Schwefel*. C. *Kaliumchromsulfate*. II. *Kaliumchromisulfate*. 1.  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3$ . d) *Mit 24 Mol.  $H_2O$* . *Kaliumchromalaun*. — Zu S. 635, Z. 4 des letzten Absatzes. — Kristallzüchtung: OLTMANN'S (*Pharm. C.-H.* 51, 200; *C.-B.* 1910 I, 1488).

Zu S. 635, Z. 8 v. u. — Bringt man einen Kristall in eine gesättigte Lsg. von basischem Ammoniumaluminiumalaun, so bleiben die Oktaederflächen unverändert, während die Würfelflächen langsam angegriffen werden. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 39).

Zu S. 636, Z. 8 v. o. — Magnetismus: PASCAL (*Compt. rend.* **147**, 742; *C.-B.* **1908** II, 1911).

Zu S. 636, Z. 8 v. u. — Die Kristalle zerfallen unter der Einw. der Strahlen von 1 g  $\text{RaCl}_2$  in lichtviolettes Pulver. DOELTER (*Monatsh.* **29**, (1908) 1145; *C.-B.* **1909** I, 396).

Zu S. 637, Ende des dritten Absatzes v. u. — Äquivalent-Leitfähigkeit nach FR. SCHMIEDT (*Beiträge z. elektrolyt. Oxydation des Cr*, *Dissert.*, Berlin [Technische Hochschule] **1909**, 54):

$\varphi$	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$\frac{1}{4}\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ violett	32.6	39.3	44.5	52.5	60.4	69.2	80.6	94.6	110.3	129.3	150.5
grün	38.7	46.3	58.8	67.2	77.1	88.4	98.9	100.9	118.8	127.4	134.1

Zu S. 637, Z. 2 v. u. — Absorptionsspektrum: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

D. *Kaliumsulfate mit Kaliumchromat.* a)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . — Zu S. 640, Z. 2 v. u. im Abschnitt D, a). — Etwas  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ändert den Winkel der optischen Achsen des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (und umgekehrt), und zwar mit zunehmender Menge in abnehmendem Maße; bei  $44\frac{7}{10}\text{K}_2\text{CrO}_4$  im Gemisch erhält man die Achsen der  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 95).

Zu S. 640, Ende von Abschnitt D, a). — Das Erstarrungsdiagramm der Schmelzen gibt für das bei höherer Temp. existierende  $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$  [vgl. S. 1370] mit hexagonalem  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  und für das rhombische  $\beta\text{-K}_2\text{CrO}_4$  mit rhombischem  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Maximum oder Minimum\* in der Schmelz- und der Umwandlungskurve. E. GROSCHUFF (*Z. anorg. Chem.* **58**, 102; *C.-B.* **1908** I, 2134).

V. *Chrom, Kalium und Halogene.* B. *Kaliumfluorochromat.*  $\text{KCrFIO}_3$ . — Zu S. 642, Z. 7 dieses Abschnitts. — Tetragonale Bipyramiden  $o\{111\}$ ;  $a:c = 1:1.14$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 74^\circ$ ,  $(111):(11\bar{1}) = 65^\circ$ . STRENG nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 373).

D. *Kaliumchlorochromat.*  $\text{KCrClO}_3$ . — Zu S. 643, Z. 7 v. u. — Ebene der optischen Achsen  $b(010)$ . FOCK (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 217). [Dort ist die Verb. als Li-Salz bezeichnet.]

VII. *Chrom, Kalium und Kohlenstoff.* B. *Kaliumchromiooxalate.* a) *Blaues Kaliumchromiooxalat.*  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 648, Ende des ersten Absatzes. — 4. Aus 3 Mol.  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und 1 Mol.  $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (aus h. Lsg. von  $\text{CrO}_3$  durch allmählichen Zusatz von 6 Mol.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 109).

E. *Kaliumchromcyanide.* b) *Kaliumchromicyanid.*  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ . — Zu S. 654, Z. 17 v. o. — Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen b. Achsenwinkel bei  $22^\circ$  (in Klammern ber.) und Hauptbrechungsindices nach DUFET bei GROTH:

	Li	Na	Tl
2E	$72^\circ 23'$ ( $72^\circ 15'$ )	$73^\circ 32'$ ( $73^\circ 16'$ )	$74^\circ 27'$ ( $74^\circ 32' \frac{1}{2}$ )
$\alpha$	1.5176	1.5221	1.5268
$\beta$	1.5198	1.5244	1.5292
$\gamma$	1.5324	1.5373	1.5423

F. — Hier hinter lies auf S. 655. — *Chrom, Kalium, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.* a)  $3\text{KCN}, \text{CrO}_4$ . *Kaliumcyanid-Chromtetroxyd.* — Nun folgt Abschnitt F. von S. 655, dann:

b)  $\text{KCN}, 2\text{K}_2(\text{CN})_2\text{CrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{K}_5[(\text{CrO}_4)_2(\text{CN})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Kaliumdichromtetroxydpentacyanid.* — Man läßt ein Gemisch von 20 ccm  $25\%$  ig. KCN-Lsg. mit 5 ccm  $50\%$  ig.  $\text{CrO}_3$ -Lsg. gut ausfrieren, versetzt allmählich

mit 5 cem 30% ig.  $H_2O_2$ , läßt noch 12 bis 24 Stunden in Eispackung stehen, schüttelt nach dem Auftauen die tief dunkelrote Fl. mit A. aus, wäscht das dunkelrote Öl mit A. so lange, bis der A. klar bleibt, läßt das Öl mit A. überschichtet im Vakuum-Exsikkator stehen, filtriert nach 1 bis 2 Tagen von  $K_2CrO_4 \cdot 4H_2O$  [S. 1370] ab, läßt das mit A. überschichtete Öl (am besten bei Zimmertemp.) weiter stehen, bis kein Gemisch von  $K_2CrO_4 \cdot 4H_2O$  und F, b) mehr krist., filtriert die reine Verb. möglichst schnell ab, trocknet so gut wie möglich mit A. und Ae. und bewahrt im zugeschm. Gläschen auf. Aus der Mutterlauge krist. wieder obiges Gemisch und zuletzt nur noch  $K_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ . Kristallisationen bei 0° und bei 30° bis 40° geben schlechtere Ausbeuten. Verunreinigte Kristalle lassen sich umkristallisieren, indem man aus der Lsg. in möglichst wenig W. mit A. ein Öl ausschüttelt und dieses wie oben behandelt. Auch hier erhält man zuerst  $K_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ . Ein stärkerer Zusatz von  $H_2O_2$  bei der Darst. hat eine Abscheidung von rotem Kaliumperchromat zur Folge. Mehr KCN würde das Öl zu sehr verunreinigen. Bei Zusatz von weniger KCN läßt sich kein Öl ausschütteln. — Tief dunkelrotbraune gut ausgebildete Prismen. Am Ende teils abgebrochen, teils unter 45° abgeschrägt. Etwas pleochroitisch. Im polarisierten Licht parallel der langen Kante Auslöschung. Äußerst hygroskopisch und sehr leicht zersetzlich, solange noch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind. Gut haltbar im ganz kleinen  $P_2O_5$ -Exsikkator, wozu ein Wäagegläschen von 4 cm Durchmesser benutzt wurde. Im üblichen Exsikkator gibt es zu viel HCN ab und verliert hiernach auch O. L. in W. mit rotbrauner Farbe und alkal. Rk. Die wss. Lsg. gibt die charakteristischen Rkk. der Chromtetroxyd-derivate (Violett färbung mit Säuren) und der HCN. — Unter der Annahme der Dissoziation in 6 Ionen, entsprechend:  $K_5[(CrO_4)_2(CN)_5] = 5K^+ + [(CrO_4)_2(CN)_5]^{5-}$ , beträgt das Mol.-Gew. 111.5. Gef. aus den Gefrierpunktserniedrigungen 0.213, 0.553, 0.850 (Mittel aus 3, 2, 2 Verss.) 78.88, 88.09, 89.53. Äquivalent-Leitfähigkeit  $\Lambda$  bei  $\varphi = \text{ccm/g-Aeq.}$ :

$\varphi$ 2414	4828	9655	19310	38621	77242	3069	6138	12277
$\Lambda$ 75.13	84.56	93.11	101.48	108.42	114.06	70.43	78.95	86.97
$\varphi$ 24554	49107	98214	2729	5458	10915	21830	43661	87322
$\Lambda$ 94.42	100.63	108.54	72.10	80.24	88.60	96.52	103.32	107.9

Aus  $\Lambda$  und  $\Lambda_\infty = 134$ : Dissoziationsgrad 0.54, 0.61, 0.67, 0.73, 0.78, 0.82. Aus diesem und der Gefrierpunktserniedrigung folgt: Die Verb. ist bei vollkommener Dissoziation in 10 Ionen zerfallen (gef. 9.8, 10.0, 10.7, Mittel 10.2), entsprechend:  $K_5[(CrO_4)_2(CN)_5] = 5K^+ + [(CrO_4)_2(CN)_5]^{5-} + 4CN^-$ . Im Einklang damit riecht die wss. Lsg. stark nach HCN und zeigt die typischen CN-Rkk. — Gef. Cr: O<sub>2</sub>: K: C = 1: 2.48: 2.45: 2.45; Cr: CN (titrimetrisch): CN (gewichtsanalytisch) = 1: 2.55: 2.53; O<sub>2</sub> titrimetrisch 10.62, 18.84%; gasanalytisch 10.85, 10.31%; Cr 16.04, 15.98% (ber. 16.07). RIESENFELD (*Ber.* **41**, (1908) 3536); WESCH (*Dissert.*, 20).

c)  $K_2(CN)_2CrO_4 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$ . Bzw.  $K_2[CrO_4(CN)_2NH_3] \cdot 5H_2O$ . *Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin*. — Man gibt zu dem unter b) erhaltenen dunkelroten Öl oder zur wss. Lsg. von b)  $NH_3$ , bis die Lsg. schwach danach riecht und setzt im letzteren Falle A. zu. Auskristallisieren im  $CaCl_2$ -Exsikkator. — Gelbbraune lange feine Nadeln, die im polarisierten Licht parallel der langen Kante Auslöschung zeigen, aber nur schwach pleochroitisch sind. Bei gewöhnlicher Temp., wahrscheinlich wegen des hohen Wassergehaltes, nicht explosiv. Bei schnellem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung und Explosion zers. unter Hinterlassung eines Gemisches von  $Cr_2O_3$  und  $K_2CrO_4$ . An der Luft hygroskopisch. In verschlossenen Gefäßen langsam zers. unter Abspaltung von  $NH_3$  und HCN. Sil. in W. und  $NH_3$  mit brauner Farbe. Die wss. Lsg. reagiert infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkal. und zeigt die gewöhnlichen Rkk. der Chromtetroxydverb., der HCN und des  $NH_3$ , die auch durch den Geruch wahrnehmbar sind. Gefrierpunktserniedrigung in

wss. Lsg. 0.230, 0.629, 1.032 (Mittel aus 3, 2, 2 Verss.); daraus Mol.-Gew. 76.96, 83.77, 87.19; ber. unter der Annahme der Dissoziation in 3 Ionen, entsprechend  $K_2[CrO_4(CN)_2NH_3] = 2K^+ + [CrO_4(CN)_2NH_3]^-$ , 87.49. Äquivalent-Leitfähigkeit bei 18°:

$\varphi$	11 701	23 403	46 805	93 610	187 220
$\Lambda$	98.11	107.61	116.45	124.08	128.25

Hieraus und aus dem durch graphische Extrapolation ermittelten  $\Lambda_\infty = 153$  folgt: Dissoziationsgrad 0.64, 0.71, 0.76, 0.81, 0.84. RIESENFELD; WESCH (*Dissert.*, 38). [Vgl. a. die ausführlichen und allgemeinen Ausführungen über Chromtetroxyd-Verbb. im Original.]

	Berechnet	RIESENFELD Gefunden	
K	22.15	22.13	22.36
CN	14.71	12.20	12.11
Cr	14.74	14.75	15.01
O <sub>3</sub>	11.31	10.85	11.19
NH <sub>3</sub>	4.82	4.35	4.29

Der Gehalt an CN wurde zu niedrig gef., da die Verb. beim Trocknen sehr leicht HCN verliert, wie man am Geruch ohne weiteres erkennt. In einer frisch dargestellten Probe wurde gef. Cr:CN = 1:1.85 (nach obigen Analysen: 1:1.64). RIESENFELD.

G. *Kaliumchromirhodanid*.  $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4(3)H_2O$ . — Zu S. 655, Z. 8 von Abschnitt G. — Pseudohexagonale Bipyramiden.  $a:c = 1:0.6793$ .  $\alpha\{10\bar{1}1\}$ , mit Polkantenabstumpfung von  $m\{1010\}$ .  $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = *35^{\circ}37'$ ;  $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = 51^{\circ}53'$ . Wie beim Mo-Salz ist die Zugehörigkeit zum hexagonalen System nur scheinbar; eine Platte senkrecht zur c-Achse hellt zwischen gekreuzten Nikols ohne Intensitätsänderung beim Drehen auf. C. BLASS (*Z. Kryst.* 48, (1911) 24). Eine Best. des K- und NH<sub>4</sub>-Salzes von VORR (*Ann.* 141, (1866) 185) hatte andere Ergebnisse geliefert; doch war die Messung an sehr schlechten Kristallen unternommen worden.

Auf S. 656 ist vor Abschnitt H. einzufügen:

Hat unzweifelhaft die Formel:  $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$  (I.), nicht etwa  $K_3[Cr(SCN)_6H_3O]$ ,  $4H_2O$  (II.). ROSENHEIM (*Ber.* 42, (1909) 2296).

	Berechnet für		KOHN bei ROSENHEIM	
	I.	II.		
K	19.86	19.28	19.62	
Cr	8.83	8.57	9.11	9.14
SCN	59.09	57.33	58.79	59.04

## Chrom und Rubidium.

A. *Rubidiumchromate*. a)  $Rb_3CrO_4$ . — Zu S. 656, Z. 9 von Abschnitt A, a). — Negativ doppelbrechend; b ist Ebene der optischen Achsen. Erste Mittellinie ist Achse c;  $2H_a = 73^{\circ}46'$  (rot),  $76^{\circ}5'$  (grün);  $2H_o =$  etwa  $146^{\circ}$  (weiß). WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 129).

b)  $Rb_2Cr_2O_7$ . — Zu S. 656, Z. 2 des letzten Absatzes. — Zur Erzielung guter Kristalle muß man von  $35^{\circ}$  ab unter abs. Konstanthalten der Temp. kristallisieren. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 123).

Zu S. 657, Z. 1 v. o. — Die schön roten triklinen Kristalle ähneln dem  $K_2Cr_2O_7$ , die orangeroten monoklinen dem  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ . Beide Formen treten in nahezu gleicher Menge, welches auch die Temp. sei, nebeneinander auf. WYROUBOFF.

Zu S. 657, vor die Tabelle des Abschnittes A, b). — Swl. in W.:  $5\%$  bei  $10^{\circ}$ ,  $8\%$  bei  $26^{\circ}$ , bei  $35^{\circ}$  erheblich stärker l., bei  $60^{\circ}$   $35\%$ . WYROUBOFF.

Zu S. 657, Z. 7 v. o. — Polemik über die Richtigkeit ihrer Beobachtungen und Folgerungen zwischen G. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [4] 3, (1908) 7) und W. STORTENBEKER (*Bull. soc. chim.* [4] 3, (1908) 481).

G. *Rubidiumchromiozalat*.  $\text{Rb}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 658, Z. 4 v. u. — Monoklin prismatische Kristalle mit  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ .  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 88^\circ 52'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 59^\circ 42'$ ,  $(110):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 62^\circ 18'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 40^\circ 0'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 358^\circ$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 39^\circ 40'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 41^\circ 6'$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 109). [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910*, III, 167).]

Zu S. 658, Z. 3 v. u. — Gef. bei  $110^\circ$  Verlust von  $7.08\%$   $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für  $2\frac{1}{2}$  Mol. 7.10). WYROUBOFF.

Zu S. 658, Ende. — Gef.  $44.67\%$   $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $12.12$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $8.60$   $\text{H}_2\text{O}$  (ber.  $44.71$ ,  $12.19$ ,  $8.62$ ) WYROUBOFF.

Auf S. 658 ist hinter Verb. G. einzufügen:

H. *Rubidiumchromirhodanid*.  $\text{Rb}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Wie die Li-Verb. [S. 1378] aus  $26$  g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $22.5$  g  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $54.5$  g  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in verd. Lsg. Ausbeute  $24$  g, oder etwa  $50\%$  der ber. — Fast schwarze kompakte kleine Prismen, an beiden Enden zu Pyramiden zugespitzt. Auch aus wss. Lsg. ohne Schwierigkeit zu erhalten. Aus verd. Lsgg. außerdem rautenförmig verzerrte gefiederte Prismen, die denen der Li-Verb. ähneln. Das  $\text{H}_2\text{O}$  beginnt bei  $110^\circ$  zu entweichen; völlig wasserfrei bei  $130^\circ$  ohne Zers. Erheblich schwerer l. in W. und in A. als  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6$ . Verhalten gegen  $\text{AgNO}_3$  wie bei der Li-Verb. — Gef.  $10.13\%$   $\text{H}_2\text{O}$  (ber.  $9.90$ ). W. OSANN (*Zur Chemie der Dipyridinchromsalze, Dissert., Zürich 1907*, 70).

		OSANN.	
Rb	39.04	38.83	38.79
Cr	7.94	7.94	8.30
SCN	53.03	52.72	52.91
$\text{Rb}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6$	100.01	99.49	100.00

## Chrom und Cäsium.

A. *Cäsiumchromate*. — Gleich hier hinter füge auf S. 659 ein. — a<sup>0</sup>) *Allgemeines*. — Die Unters. des Systems  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$  bei  $30^\circ$  ergab die Existenz von  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{Cs}_2\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ . F. A. H. SCHREINEMAKERS u. D. J. MELJERINGH (*Chem. Weekbl.* **5**, (1908) 811; *C.-B.* **1909** I, 11).

b)  $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . — Auf S. 659, Z. 3 von Abschnitt A, b) lies: — 2. Durch Zufügen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. — 3. Durch Zusatz von  $1$  Äq.  $\text{CrO}_3$  zu  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. G. R. FRAPRIE (*a. a. O.*; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 117).

Zu S. 659, Z. 5 von Abschnitt A, b). — Nach (2) orangerotes Pulver, viel leichter l. in h. als in k. W. Im Papinschen Topf bei  $100^\circ$  bis  $20^\circ$  Kristalle. FRAPRIE.

Auf S. 659 ist hinter A, c) einzufügen:

d)  $\text{Cs}_2\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ . — [S. unter a<sup>0</sup>) (oben).]

B. *Cäsiumchromalaun*.  $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 659, Abschnitt B. — Die Brechungsexponenten gibt SORET schon *Arch. phys. nat.* [3] **14**, (1885) 96, entsprechend *Compt. rend.* **101**, (1885) 136) an.

Auf S. 660 ist vor *Chrom und Lithium*\* einzufügen:

F. *Cäsiumchromirhodanid*.  $\text{Cs}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Wie die Li-Verb. [S. 1378] aus  $22.25$  g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $14.75$  g  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $35.75$  g  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus W. umkrist. Ausbeute  $19$  g, also  $\frac{4}{5}$  der ber. — Fast schwarze gefiederte Blättchen. [Das im Original Folgende auf S. 71, Z. 1 v. u. und S. 72, Z. 1 u. 2 v. o. ist nach Privatmitteilung zu streichen.] Farbe (bei den kleineren Kristallen) lebhafter violettstichig als die der übrigen Alkalichromirhodanide. Wasserfrei bei mehrstündigem Erhitzen auf  $130^\circ$ . Merkliche Zers. erst weit über dieser Temp.

Weniger l. in W. als die Rb-Verb. Die wss. Lsg. ist sehr beständig gegen rauchende  $\text{HNO}_3$ ; selbst bei Ggw. reichlicher Mengen fällt mit  $\text{AgNO}_3$  das rotstichige  $\text{CrAg}_3(\text{SCN})_6$ ; nur durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wird quantitativ  $\text{AgSCN}$  erhalten. — Gef. 4.12%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 4.31). OSANN (*Dissert.*, 71).

OSANN.			
Cs	49.94	49.56	49.72
Cr	6.52	6.59	6.34
SCN	43.55	43.39	43.20
$\text{Cs}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6$	100.01	99.54	99.26

### Chrom und Lithium.

B. *Lithiumchromate*. a)  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ .  $\beta$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 661, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — Die Schmelze gibt bei schneller Abkühlung ein durchsichtiges Glas. P. VON WEIMARN (*Z. Chem. Ind. Koll.* 9, 25; C.-B. 1911 II, 1300).

Zu S. 661, Ende des ersten Absatzes. — 100 g W. lösen bei  $20^\circ$  111 g der Verbindung. VON WEIMARN.

L. *Lithiumchromiozolate*.  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{CO}_4)_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 663, Z. 4 v. o.

a) Mit  $5\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu L, a) auf S. 663. — Isomorph mit  $\text{Li}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 23, (1900) 111).

WYROUBOFF			
$\text{Li}_2\text{O}$	10.31	10.20	10.00
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	17.50	17.34	17.41
$\text{C}_2\text{O}_3$	49.50	49.35	49.22
$\text{H}_2\text{O}$	22.69	22.99	
$\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.88	

b) Mit  $8\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu L, b) auf S. 663. — Statt „sehr zerfließlich“ lies „verwittert außerordentlich leicht“. — Verliert an der Luft  $4\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 13.85%, ber. 13.62), bei  $110^\circ$   $5\frac{1}{2}$  Mol. (gef. 31.48%, ber. 31.20). WYROUBOFF.

Auf S. 663 ist hinter Abschnitt L. einzufügen:

L<sup>a</sup>. *Lithiumchromirhodanid*.  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt zu mässig konz. Lsg. von 50 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  in der Wärme unter Rühren und Zusatz von W. 91 g  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, 7\text{H}_2\text{O}$ , erhitzt die klare grüne Lsg. fast bis zum Sieden, gießt langsam unter Umrühren in eine mässig verd. h. Lsg. von 226 g  $\text{Ba}(\text{SCN})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , filtriert, zieht das  $\text{BaSO}_4$  noch ein- bis zweimal mit h. W. aus, erhitzt das Filtrat 6 Stunden über freier Flamme bis fast zum Kochen unter Ersatz des verdampfenden W., gibt  $\frac{1}{5}$  Vol. A. zu und dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein. Statt der kleinen undeutlichen Kristalle bei starker Winterkälte aus etwas verdünnteren Lsgg. gut ausgebildete. Über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  krist. nichts. Ausbeute 42 g, also nicht ganz  $\frac{1}{3}$  der ber. — Tief dunkelrote, rautenförmig in die Länge gezogene gefiederte Prismen. Äußerst zerfließlich. Verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Schm. bei mäßigem Erhitzen im Kristallwasser. Bei  $110^\circ$  nach und nach wasserfrei. Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{AgNO}_3$  rotstichiges  $\text{CrAg}_3(\text{SCN})_6$ ; wird aber vorher stark mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert und erwärmt, so fällt sofort  $\text{AgSCN}$ . Pyridin gibt keine Verb.  $\text{Py}_2\text{LiCr}(\text{SCN})_4$ . — Gef. 18.12%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 17.74). OSANN (*Dissert.*, 69).

OSANN			
Li	5.01	4.88	
Cr	12.37	12.69	[12.44?]
SCN	82.64	82.43	(Mittel aus 82.39 u. 82.47)
$\text{Li}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6$	100.02	100.00	

## Chrom und Natrium.

**I. Chrom, Natrium und Sauerstoff.** B. *Natriumchromate*. a)  $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . *Tetranatriumchromat*. — Zu diesem Abschnitt auf S. 663. — Man läßt die konz. Lsgg. kurze Zeit stehen. Unter  $0^\circ$  tritt statt dessen stets  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  auf. — Zerfließlich unter Aufnahme von  $\text{CO}_2$ . Löslichkeit:

$t^\circ$	0	10	20.5	27.7	35	37
$\% \text{Na}_4\text{CrO}_5$ in der Lsg.	33.87	35.58	38.05	40.09	44.09	45.13
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	4.11	4.42	4.93	5.38	6.34	6.62

Ist in Lsg. wahrscheinlich hydrolytisch gespalten. F. MYLIUS u. R. FUNK (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 456).

	Berechnet	MYLIUS u. FUNK Gefunden	
$\text{Na}_2\text{O}$	27.10	27.12	26.60
$\text{CrO}_3$	21.84	21.98	21.34

Zu S. 663, hinter Abschnitt B,a). — Durch weitere Zuführung von  $\text{NaOH}$  konnte ein Salz der sechsbasischen Chromsäure nicht erhalten werden. MYLIUS u. FUNK.

b)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Zu S. 663, Z. 1 des letzten Absatzes. —  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CrO}_3 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 77000$  cal. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

Zu S. 664, Z. 2 v. o. — Löslichkeit nach MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 451):

$t^\circ$	0	10	18.5	19.5	21
$\% \text{Na}_2\text{CrO}_4$ in Lsg.	24.04	33.41	41.65	44.78	47.40
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	3.52	5.55	7.94	9.01	10.00

Bodenkörper

 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 

$t^\circ$	25.6	31.5	36	40	45	49.5	54.5	59.5	65
$\% \text{Na}_2\text{CrO}_4$ in Lsg.	46.08	47.05	47.98	48.97	50.20	50.93	52.28	53.39	55.23
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	9.52	9.90	10.2	10.6	11.2	11.5	12.2	12.7	13.7

Bodenkörper

 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

$t^\circ$	70	80	100
$\% \text{Na}_2\text{CrO}_4$ in Lsg.	55.15	55.53	55.74
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	13.6	13.8	14.0

Bodenkörper

 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 

Zerfällt in wss. Lsg. wohl in  $\text{Na}_4\text{CrO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 457).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Zu S. 664, Z. 3 von Abschnitt B,b, $\beta$ ). — (111):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) =  $42^\circ$ , (111):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) =  $55\frac{1}{2}^\circ$ . Spaltbar nach {010}. Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen {001}; erste Mittellinie ist die b-Achse;  $2H_a$  (rot) =  $39^\circ 10'$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 177). [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, II, 361).]

$\gamma$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Zu S. 664, Z. 12 von Abschnitt  $\gamma$ ). — Geneigte Dispersion.  $2E = 16^\circ 10'$  für Rot,  $36^\circ 22'$  für Grün. Die erste Mittellinie bildet mit der c-Achse im stumpfen Winkel  $\beta$ :  $4^\circ 32'$  für Rot,  $7^\circ 4'$  für Grün. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 160).

$\epsilon$ ) *Mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Zu S. 665, Z. 18 v. u. — D. 1.483. ABBOT bei CLARKE (*Spec. Grav. of Solids, Washington* **1888**, 102).

c)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 666, Z. 10 v. u. — Die Fl. braucht keinen Überschuß an  $\text{CrO}_3$  zu enthalten; man muß nur vor der Abkühlung oder der Verdunstung stark konzentrieren. Entsteht bei allen Temp. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 77).

Zu S. 666, Z. 8 v. u. — Sehr große völlig klare Kristalle. Die monokline Form ist schon von MÜNZING (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 64) erkannt worden, dessen Messungen aber schlecht mit den Berechnungen stimmen, und dessen optische Best. gänzlich fehlerhaft sind. WYROUBOFF.

Zu S. 666, Z. 3 v. u. — Positive Doppelbrechung. Brechungsindices für die D-Linie nach DUFET:  $\alpha = 1.6610$ ,  $\beta = 1.6994$ ,  $\gamma = 1.7510$ , woraus folgt  $2V = 83^\circ 54'$  (in geschwefeltem Methylenjodid beobachtet  $83^\circ 42'$ ). Dispersion horizontal unbedeutend, nach den Achsen beträchtlich mit  $\rho > \nu$ , denn in Bromnaphthalin ist der Achsenwinkel für D:  $86^\circ 14'$ , für Violett  $88^\circ 34'$ . Nur in trockenem Winter etwas haltbar, sonst sehr zerfließlich.

WYROUBOFF.

Zu S. 667, Z. 5 v. o. — Außerordentlich ll. in Wasser. WYROUBOFF.

Zu S. 667, Z. 11 v. o. — Löslichkeit nach MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 452):

$t^\circ$	0	17	34.5	52	72	81	93	98
$\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Lsg.	61.98	63.82	67.36	71.76	76.90	79.80	81.19	81.25
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	11.2	12.1	14.2	17.4	22.8	27.1	29.6	29.8

Bodenkörper

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

STANLEYS Zahlen drücken vermutlich g Salz in 100 cem der Lsg. aus. MYLIUS u. FUNK.

d)  $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ . — Gleich hier hinter ist auf S. 667, Z. 4 v. u. einzufügen. —

$\alpha$ ) *Wasserfrei* [?]. — [Vgl. a.  $\beta$ .]

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Zu S. 668, hinter Z. 2 v. o. — Die aus der übersättigten Lsg. von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in  $\text{CrO}_3$  beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnenen Kristalle enthalten (im Gegensatz zu der Annahme von STANLEY) 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — cm-lange Prismen. Verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Neben der gesättigten Lsg. von  $0^\circ$  bis über  $100^\circ$  stabil; sll. in W. Hygroskopisch. Löslichkeit:

$t^\circ$	0	15	55	99
$\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ in Lsg.	80.03	80.44	82.68	85.78
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	19.9	20.4	23.7	29.9

— Gef.  $4.90\%$   $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 4.73). MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 453).

e)  $\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 668, Z. 4 v. o. — Enthält die Lsg. einen großen Überschuß von  $\text{CrO}_3$ , so treten, neben den Kristallen von e), Kristalle von freiem  $\text{CrO}_3$  auf. In wss. Lsg. bilden sich also nicht Salze mit noch höherem Cr-Gehalt, etwa ein Hexa- oder Oktochromat. MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 454).

Zu S. 668, hinter Z. 5 v. o. — Bei  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  sondert sich  $\text{CrO}_3$  ab. Bei  $40^\circ$  in Berührung mit W. stabil, im Gegensatz zu der K- und  $\text{NH}_4$ -Verb. Konz. der gesättigten Lsg.:

$t^\circ$	0	16	22
$\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ in Lsg.	72.19	74.19	76.01
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	10.5	11.2	12.3

MYLIUS u. FUNK.

Zu S. 668, hinter Z. 8 v. o. — Gef.  $11.65\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $74.92\%$   $\text{CrO}_3$  (ber. 11.62, 74.91).

MYLIUS u. FUNK.

D. *Ammoniumnatriumchromat*.  $(\text{NH}_4)\text{NaCrO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 669, Z. 4 v. o. — Man neutralisiert h. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und kühlt ab. — Rhombisch bipyramidal. Kristalle wie die des isomeren  $(\text{NH}_4)\text{NaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ; Tafeln nach  $b\{010\}$  mit  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ .  $a:b:c = 0.4780:1:0.8046$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 51^\circ 6'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 42^\circ$ ,  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 82^\circ 54'$ ,  $(111):(11\bar{1}) = 67^\circ 12'$ ,  $(011):(0\bar{1}1) = 65^\circ 32'$ ,  $(101):(001) = 53^\circ 24'$ . [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* 1910, II, 366). Deutlich spaltbar nach  $m\{110\}$ . Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $a\{100\}$ ; erste Mittellinie ist die b-Achse. Für Rot und Grün:  $2H_a = 93^\circ 15'$  und  $80^\circ 15'$ ,  $2H_o = 108^\circ 0'$  und  $129^\circ 30'$ ,  $2V = 83^\circ 52'$  und  $70^\circ 56'$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 176).

II. Chrom, Natrium und Schwefel. — Gleich hier hinter lies auf S. 669:

A. *Natriumchromsulfide*. a)  $\text{Na}_2\text{CrS}_2$  [?]. — Man kalzinirt die Lsg. von

3 kg entwässerten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und dem  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  aus 1 kg käuflichem Chromhydroxyd mit 5 kg gemahlener Retortenkohle und behandelt mit dem elektrischen Lichtbogen. Die Schmelze erstarrt zu einem blättrig-kristallinischen sehr spröden Kuchen, dessen Bruch-

flächen dunkel und glänzend sind. — Gef. 13.99% Na<sub>2</sub>S, 66.62 CrS, 15.60 C, 2.80 SiO<sub>2</sub>, Summe 99.01. E. KUNHEIM (*Über die Einw. des Lichtbogens auf die Gemische von Sulfaten mit Kohle, Dissert., Berlin 1900, 40*).

b) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Natriumsulfochromit*. — So lies auf S. 669 statt „Natriumsulfochromat“.

**V. Chrom, Natrium und Phosphor.** B. *Natriumchromipyrophosphat*. NaCrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Zu S. 671, Z. 3 dieses Abschnitts. — Die Verb., die sich aus der vor dem Gebläse erhaltenen Schmelze über dem Bunsenbrenner abscheidet, wird mit HCl enthaltendem W. isoliert. Nimmt man reines W., so tritt außerdem ein anderes Salz in Schuppen und als Gallerte auf, das sich bei Zusatz von HCl vollkommen löst. K. A. WALLROTH (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 40, (1883) No. 3, 34*).

Zu S. 671, Z. 3 v. u. — Schön grüne mkr. Kristalle, die auf das polarisierte Licht wirken. Schm. nicht auf dem Platinblech, nimmt aber in der Wärme eine graubraune Farbe an, die beim Erkalten verschwindet. [Vgl. a. Z. 1 bis 6 im Abschnitt V. auf S. 671 und BERZELIUS (*Die Anwend. des Lötrohrs 1844, 77*).] Unl. in allen Säuren. WALLROTH.

Auf S. 671 ist hinter Z. 20 v. u. einzufügen:

WALLROTH				
Na <sub>2</sub> O	62			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153	30.66		30.60
2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284	56.91	56.88	57.05
Na <sub>2</sub> O, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	499			

**VII. Chrom, Natrium und Kohlenstoff.** B. *Natriumchromioxalate*. a) Na<sub>3</sub>Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — Zu S. 672, Z. 9 v. u. — Etwas weniger l. als die Salze des NH<sub>4</sub>, K und Rb. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér. 23, (1900) 110*).

Zu S. 673, Z. 2 v. o. — Ebene der optischen Achsen b{010}; 1. Mittellinie senkrecht zu c{001}. Ziemlich starke Doppelbrechung.  $\rho < \nu$ .  $2E = 67^{\circ}36'$ . WYROUBOFF.

c) *Ammoniumnatriumchromioxalat*. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·7H<sub>2</sub>O. — Auf S. 673 lies Abschnitt B, c) folgendermaßen. — Aus (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O und Na<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·9H<sub>2</sub>O. — Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.6003:1:0.4247.  $\beta = 90^{\circ}20'$ . Isomorph mit (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O. Zeigt wie dieses die Kombination b{010}, a{100}, r{101},  $\omega\{11\bar{1}\}$ , i{121}, n{210}, ferner  $\rho\{10\bar{1}\}$ . (101):(100) =  $^{*}54^{\circ}30'$ , (11 $\bar{1}$ ):(010) =  $^{*}70^{\circ}50'$ , ( $\bar{1}\bar{1}$ ):(101) =  $^{*}71^{\circ}40'$ , (210):(2 $\bar{1}$ 0) =  $33^{\circ}24'$ , (101):( $\bar{1}$ 01) =  $70^{\circ}33'$ , (121):(101) =  $34^{\circ}40'$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach b. Sehr starke negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}, bildet mit der o-Achse im stumpfen Winkel  $\beta$  einen Winkel von  $80^{\circ}$ . Erste Mittellinie [010].  $2E = 98^{\circ}20'$ .  $\rho > \nu$ . Sehr beständig; kann leicht umkristallisiert werden. Verliert bei  $110^{\circ}$  6 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 12.41%, ber. 12.25), das siebente erst unter Zers. Bei  $90^{\circ}$  wird die Achsenebene plötzlich senkrecht zu {100}, die Doppelbrechung merklich kleiner und der Achsenwinkel auf etwa  $70^{\circ}$  vermindert. Wird bei stärkerer Erhitzung unter Verlust von H<sub>2</sub>O fast einachsig, während die Achsenebene senkrecht zu {100} bleibt. — Gef. 8.70% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 10.87 Na<sub>2</sub>O, 17.24 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49.00 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 8.85, 10.54, 17.33, 48.99). WYROUBOFF (*a. a. O., 114*). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910, III, 171*).]

C. *Natriumchromrhodanide*. b) *Natriumchromirhodanid*. Na<sub>3</sub>Cr(SCN)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O. — Zu S. 673, Z. 6 v. u. — Rosarote unvollkommen begrenzte lebhaft doppelbrechende Täfelchen, deren Schwingungsrichtungen den Begrenzungsflächen nicht parallel zu sein scheinen. STEINMETZ bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908, II, 11*). Triklin.  $\alpha = 74^{\circ}01'$ ;  $\beta = 107^{\circ}44'$ ;  $\gamma = 114^{\circ}46'$ . Kombination der 3 Pinakoide a{100} vorherrschend, b{010}, c{001}. (001):(100) =  $^{*}77^{\circ}41'$ ; (001):(010) =  $^{*}99^{\circ}55'$ ; (100):(010) =

\*68°30'. Im stumpfen Winkel  $\alpha$  beträgt die Auslöschung mit der Vertikalachse nach rechts: 62°30' Li, 63°15' Na, 60° Tl. Während also die Gruppe der Hexarhodanide von Mo untereinander keine Isomorphie zeigt, sind die entsprechenden Cr- und Mo-Salze durchaus isomorph. C. BLASS (*Z. Kryst.* 48, (1911) 26).

### VIII. Chrom, Natrium und andere Alkalimetalle. A. Kaliumnatriumchromate.

— Auf S. 674 ist im Abschnitt VIII, A. vor der Formel einzufügen:

A<sup>1</sup>. *Allgemeines über Mischkristalle.* —  $K_2CrO_4$  und  $Na_2CrO_4$  sind unbegrenzt mischbar. SCACCHI (*Mem. Accad. Nap.* 1, (1864) bei G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 98). Man erhält sehr leicht schöne optisch zweiachsige und einachsige Kristalle; die letzteren erst, wenn die Menge des  $Na_2CrO_4$  über 20% steigt. Die optischen Eigenschaften des  $K_2CrO_4$  werden erst durch 10%  $Na_2CrO_4$  geändert, mit steigender Menge immer weniger, über 25% nicht mehr. Die Kristallisationen erfolgen annähernd in mol. Verhältnissen. WYROUBOFF.

A<sup>2</sup>.  $K_3Na(CrO_4)_2$ . a) *Wasserfrei. (Chromglaserit.)* — Zu S. 674, Z. 9 in diesem Abschnitt. — Krist. aus Lsgg., in denen  $K_2CrO_4 : Na_2CrO_4 = 4 : 1$  bis  $1 : 4$  Mol. ist. GOSSNER (*Z. Kryst.* 39, (1904) 160).

Zu S. 674, Z. 14 dieses Abschnitts. — Die trigonale Modifikation ist isomorph mit  $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ . SCHRAUF bei VON HAUER (*J. prakt. Chem.* 83, (1861) 356). Zu S. 674, Z. 15 dieses Abschnitts hinter  $\beta = 90^\circ 46'$ . —  $\beta = 89^\circ 14'$ .  $a : b : c = 0.58327 : 1 : 0.89229$ . Optisch positiv. [Weitere kristallographische Angaben im Original.] A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 23, (1907) 286).

Zu S. 674, Z. 3 v. u. im ersten Absatz von VIII, A, a). — D. der monoklinen Modifikation 2.766. JOHNSEN.

Zu S. 674, letzte Zeile. — Gef. 27.85% Cr (ber. 27.96). JOHNSEN. — Die sehr seltenen vollkommen einachsigen außerordentlich dünnen Lamellen enthalten 37.4%  $K_2O$ , 8.7  $Na_2O$ , 53.62  $Cr_2O_3$ . Zwölf Best. des  $CrO_3$  in Prodd, die durch sehr verschiedene Verff. erhalten worden waren und bemerkenswerte Unterschiede in den optischen Eigenschaften aufwiesen, haben im Maximum 53.62, im Minimum 52.78%  $CrO_3$  (ber. 53.86) ergeben. Durch direkte Analyse 42.45%  $K_2O$ , 4.73  $Na_2O$  (ber. 43.09, 4.16). WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 3, 1880) 204).

C. *Kaliumnatriumchromiooxalat.*  $KNa_2Cr(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$  od.  $K_5Na_{19}Cr_8(C_2O_4)_{24} \cdot 32H_2O$ . — Zu S. 675, Z. 6 von Abschnitt C. — Aus 1 Mol.  $K_6Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 6H_2O$  und 2 Mol.  $Na_6Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 9H_2O$ , neben  $K_6Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 6H_2O$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 23, (1900) 113).

Zu S. 675, Z. 6 v. u. im Abschnitt C. — Die Kristalle haben dieselbe Form wie die von  $K_5Na_{19}Al_8(C_2O_4)_{24} \cdot 32H_2O$ . WYROUBOFF.

Zu S. 675, Z. 2 v. u. im Abschnitt C. — Verliert bei 110° 28 Mol.  $H_2O$  (gef. 13.67 bzw. 13.77%, ber. 13.48). WYROUBOFF.

Zu S. 675, letzte Z. von Abschnitt C. — Läßt sich ohne Zers. umkristallisieren, sowohl in der Wärme wie in der Kälte, durch Abkühlen oder Verdunsten. WYROUBOFF.

	WYROUBOFF		
$K_2O$	6.28	6.20	6.30
$Na_2O$	15.75	16.01	15.90
$Cr_2O_3$	16.35	16.39	16.38
$C_2O_3$	46.20	46.00	
$H_2O$	15.41	15.54	
$K_5Na_{19}Cr_8(C_2O_4)_{24} \cdot 32H_2O$	99.99	100.14	

D. *Rubidiumnatriumchromiooxalat.*  $Rb_3Na_3Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 7H_2O$ . — Auf S. 675, Z. 1 dieses Abschnittes lies. — Aus  $Rb_6Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 6H_2O$  und  $Na_6Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 9H_2O$ . WYROUBOFF (a. a. O., 116).

Zu S. 675, Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt. — Ebene der optischen Achsen ist  $b\{010\}$ . Die erste Mittellinie ist senkrecht zu  $c\{001\}$ .  $2E = 56^\circ$ . Starke negative Doppelbrechung.  $\rho > v$ . Vollkommen isomorph mit  $\text{Na}_6\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Verliert bei  $110^\circ$  6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 9.76 bzw. 9.61 $\%$ ; ber. 9.96). WYROUBOFF.

Auf S. 675 ist hinter Z. 9 v. u. einzufügen:

	WYROUBOFF		
$\text{Rb}_2\text{O}$	25.82	25.59	25.69
$\text{Na}_2\text{O}$	8.59	8.68	8.66
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	14.10	14.13	14.08
$\text{C}_2\text{O}_3$	39.86	40.05	
$\text{H}_2\text{O}$	11.63	11.76	
$\text{Rb}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.21	

Auf S. 675 ist hinter D. einzuschreiben:

**E. Lithiumnatriumchromat.**  $\text{LiNa}_3(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man verdunstet eine durch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  abgestumpfte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . — Ditrigonal bipyramidal.  $a:c = 1:0.8978$ .  $\alpha = 100^\circ 30'$ .  $r\{100\}$ ,  $c\{111\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $x\{51\bar{3}\}$ . Die zuerst entstehenden Kristalle sind wie  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ausgebildet; beim längeren Fortwachsen wird der Habitus prismatisch.  $(100):(010) = 77^\circ 7'$ ,  $(100):(111) = 46^\circ 2'$ ,  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 104^\circ 3'$ ,  $(11\bar{1}):(111) = 64^\circ 8'$ ,  $(100):(51\bar{3}) = 27^\circ 29'$ . — Gef. 3.20 $\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ , 22.49  $\text{Na}_2\text{O}$ , 47.84  $\text{CrO}_2$ , 26.21  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 3.60, 22.35, 48.09, 25.96). TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 1894 I, 189). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 368).]

**F. Lithiumnatriumsulfatochromat.**  $\text{LiNa}_3(\text{S}_{3/2}\text{Cr}_{1/2})\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  im Mol.-Verhältnis 1:1. — Über cm-große hellgelbe Kristalle. Gleich in der Ausbildung dem reinen Sulfat. Ditrigonal bipyramidal.  $a:c = 1:0.8982$ ;  $\alpha = 100^\circ 30'$ .  $r\{100\}$ ,  $c\{111\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $x\{51\bar{3}\}$ .  $(100):(010) = 77^\circ 8'$ ,  $(100):(111) = 46^\circ 3'$ ,  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 102^\circ 32'$ ,  $(11\bar{1}):(111) = 64^\circ 17'$ ,  $(11\bar{1}):(51\bar{3}) = 27^\circ 29'$ . Negativ doppelbrechend. — Gef. 3.59 $\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ , 24.31  $\text{Na}_2\text{O}$ , 31.28  $\text{SO}_3$ , 12.69  $\text{CrO}_3$ , 27.81  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 3.89, 24.08, 31.09, 12.96, 27.98). TRAUBE. [Vgl. GROTH (II, 369).]

## Chrom und Baryum.

**I. Chrom, Baryum und Sauerstoff.** B. *Baryumchromate.* a)  $\text{BaCrO}_4$ . — Zu S. 676, Darst. (3) von B.a). — Man isoliert die in der Schmelzmasse sitzenden Kristalle durch sd. Wasser. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 83).

Zu S. 676, Abschnitt B, a), hinter Darst. (3). — 3<sup>a</sup>. Man schm.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . GOLDBACH bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 390).

Zu S. 676, Z. 10 v. u. — Schwefelgelb, zuweilen (wohl durch Spuren von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sehr schön grün; gepulvert immer blaß grünlichgelb, ähnlich dem gefällten  $\text{BaCrO}_4$ . BOURGEOIS. Hellgelbe klare glänzende rhombische Tafeln. Wird bei Rotglut orangerot, beim Erkalten wieder gelb. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 27, (1904) 131).

Zu S. 676, Z. 9 v. u. — Nach (3)  $m\{110\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $u\{012\}$ , BOURGEOIS (B.); nach (3<sup>a</sup>)  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $d\{102\}$ , HINTZE bei GOLDBACH (H.); nach (4)  $c\{001\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $v\{514.8\}$ , selten  $z\{334\}$ . DE SCHULTEN (Sch.).  $(102):(102) = 77^\circ 35'$  (Sch.),  $76^\circ 30'$  (B.),  $77^\circ 30'$  (H.);  $(110):(110) = 78^\circ 55'$  (Sch.),  $77^\circ 49'$  (B.);  $(110):(102) = 61^\circ 10'$ ,  $(111):(111) = 51^\circ 16'$ ,  $(334):(110) = 32^\circ 53'$ ,  $(5.10.8):(102) = 49^\circ 49'$ ,  $(5.10.8):(111) = 17^\circ 8'$  (Sch.);  $(011):(011) = 74^\circ 1'$  (H.);  $(012):(012) =$  etwa  $66^\circ$  (B.).

Zu S. 677, Z. 9 v. o. — Löslichkeit aus der Leitfähigkeit auch bei F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 64, 129; C.-B. 1908 II, 1665). Leitvermögen bei  $-0.9^\circ$  bis  $28.1^\circ$   $3.20 \times 10^{-6}$  bei 0.028 mg-Aeq./l oder 3.5 mg/l ( $18^\circ$ ). KOHLRAUSCH. — Ll. in verd.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  zu einer orangeroten Fl. BOURGEOIS.

Auf S. 678 ist vor Abschnitt II. einzufügen:

D. *Ammoniumbaryumchromat.*  $(\text{NH}_4)_2\text{Ba}(\text{CrO}_4)_2$ . — Durch Fällung einer Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  mit  $\text{BaCl}_2$  nach S. 1336. — Hält durch Adsorption eine kleine Menge (etwa 0.125 Mol.)  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  fest. [Vgl. Analyse.] — Anfangs amorph. Wird in Berührung mit der Mutterlauge allmählich kristallinisch. Kleine, im durchfallenden Lichte u. Mk. blaßgelbe sechseckige Täfelchen. Hinterläßt beim Erhitzen ein Gemenge von  $\text{BaCrO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . W. zers. in die Komponenten. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 414).

		GRÖGER Gefunden	GRÖGER Molekularverhältnis:			
(Mutterlauge und Kristalle nach 2 Wochen getrennt)						
	%					
$\text{NH}_3$	8.97	im Rohniederschlag	$\text{NH}_3$ : BaO : $\text{CrO}_3$ : $\text{NH}_4\text{Cl}$			
BaO	35.36		2.282	1	2.213	0.016
$\text{CrO}_3$	51.06	in der Mutterlauge	0.032	0	0.032	0.016
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.20	im Reinniederschlag	2.250	1	2.181	0

### Chrom und Strontium.

A. *Strontiumchromate.* a)  $\text{SrCrO}_4$ . — Zu Z. 11 von Abschnitt A, a) auf S. 681. — Schön gelbe gewöhnlich gestreifte gut nach m{110} spaltbare wenig durchsichtige rhomboidale Blättchen. Isomorph mit  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$  und den Sulfaten. BOURGEOIS (*a. a. O.*, 123). Gelbe klare glänzende monokline Prismen. Wird bei Rotglut orangerot, beim Erkalten wieder gelb. DE SCHULTEN (*a. a. O.*, 134).

Zu S. 681, Z. 10 v. u. — Durch anhaltendes Rotglühen zers. Etwas l. in Wasser. BOURGEOIS.

Zu S. 682, Z. 2 v. o. — Gef. 49.28%  $\text{CrO}_3$  (außerdem 0.07% Verlust bei Rotglut) (ber. 49.14). DE SCHULTEN (*a. a. O.*, 131).

b)  $\text{SrCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 682, Z. 3 v. o. — Man teilt am besten eine ziemlich konz. Lsg. von  $\text{CrO}_3$  in zwei gleiche Teile, sättigt den einen mit  $\text{SrCO}_3$ , fügt den andern zu, konzentriert stark und läßt abkühlen oder verdunsten. Entsteht bei allen Tempp. und Bedingungen. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 80).

Zu S. 682, Z. 10 v. o. — Positive Doppelbrechung; Achsenebene b{010}. Brechungsindices für die D-Linie nach DUFET:  $\alpha = 1.7146$ ,  $\beta = 1.7174$ ,  $\gamma = 1.812$ , woraus folgt  $2V = 20^\circ 28'$ ,  $2E = 37^\circ 27'$  (beobachtet  $37^\circ 26'$ ). Sehr schwache geneigte Dispersion,  $\rho < \nu$ . WYROUBOFF.

Zu S. 682, Schluß dieses Abschnitts. — Außerordentlich l. in W. — Gef. 23.81% Sr, 15.86  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 24.42, 15.07). WYROUBOFF.

Auf S. 682 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A<sup>3</sup>. *Ammoniumstrontiumchromat.*  $(\text{NH}_4)_2\text{Sr}(\text{CrO}_4)_2$ . — Durch Fällung einer Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  mit  $\text{SrCl}_2$  nach S. 1336. — Hellgelber kristallinischer Nd.; u. Mk. trübe, ziemlich große kugelige Kristallaggregate. Hinterläßt beim Glühen  $\text{SrCrO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Wird durch W. zerlegt. GRÖGER (*a. a. O.*, 415).

		GRÖGER Gefunden	GRÖGER Molekularverhältnis			
	%					
$\text{NH}_3$	9.74	im Rohniederschlag	$\text{NH}_3$ : SrO : $\text{CrO}_3$ : $\text{NH}_4\text{Cl}$			
SrO	28.33		2.088	1	2.044	0.028
$\text{CrO}_3$	55.95	in der Mutterlauge	0.042	0	0.042	0.028
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.41	im Reinniederschlag	2.046	1	2.002	0

Auf S. 683 ist hinter Abschnitt G. einzufügen:

H. *Baryumstrontiumchromate*. a) *Isomorphe Gemische*. — Der gemischte Nd. von  $\text{BaCrO}_4$  und  $\text{SrCrO}_4$ , der sich bei der Trennung von Ba und Sr nach FRESSENIUS bildet, gehört zu der Klasse einfacher isomorpher Gemische, die zwei oder mehrere Metalle an dasselbe Säureradikal gebunden enthalten. In einer gesättigten Lsg. von  $\text{BaCrO}_4$  wird bei Ggw. bestimmter Mengen  $\text{SrCrO}_4$  und Essigsäure ein gemischtes kristallinisches Baryumstrontiumchromat von bestimmter Zus. gebildet. Diffusion in diese Substanz findet statt. Sie muß deshalb entweder als feste Lsg. angesehen, oder die Diffusion muß als eine mögliche Eigenschaft isomorpher Gemische betrachtet werden. DUSCHAK (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1827; *C.-B.* **1909**I, 686).

b)  $\text{BaSr}(\text{CrO}_4)_2$ . — Man verfährt mit gleichem Aeq.  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  wie bei (3) von  $\text{BaCrO}_4$ . [S. 676.] — Längliche Prismen vom Aussehen des  $\text{BaCrO}_4$ . BOURGEOIS (*a. a. O.*, 124).

### Chrom und Calcium.

Auf S. 684 ist vor Abschnitt A. einzufügen:

A<sup>o</sup>. *Chromcalcium*. — Reduziert man  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit Ca [s. S. 1321], so nimmt das Cr wechselnde Mengen (gef. bis 17.65%) Ca auf und hält sie auch beim Erhitzen mit verd.  $\text{HNO}_3$  bis zum Sieden und beim tüchtigen Auswaschen mit W. fest. A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel 1907*, 13). — Entsteht aus Cr oder  $\text{CrCl}_3$  und Ca nicht. L. HACKSPILL (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 896).

B. *Calciumchromate*. a)  $\text{Ca}_2\text{CrO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 685, Abschnitt B, a). — 2. Übersättigen von  $\text{CrO}_3$  mit Kalkmilch. — 3. Aus  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_4\text{CrO}_5$ -Lsgg. durch doppelte Umsetzung. — Nach (2) hellgelber voluminöser Nd.; nach mehreren Tagen polyedrische häufig getrübe Kristalle. Sie verlieren bei  $135^\circ$  einen Teil des  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 T. l. in 230 T. W. ohne Zers. F. MYLIUS u. J. VON WROCHEM (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 460).

Berechnet		MYLIUS u. v. WROCHEM Gefunden nach (2)			
2Ca	80	30.08	30.32	30.00	29.82
Cr	52	19.55	20.14	20.07	20.15
3H <sub>2</sub> O	54	20.30	19.20		

b)  $\text{CaCrO}_4$ . — Gleich hier hinter füge auf S. 685 an. —  $\alpha^o$ ) *Allgemeines*. — Dann ergänze den ersten Absatz unter B, b) auf S. 685 durch Folgendes. — Das gipsähnliche  $\alpha$ -Dihydrat ist die am wenigsten beständige Form; es geht in Berührung mit seiner gesättigten Lsg. langsam (merklich erst von  $36^\circ$  ab) in das Anhydrid über, unter  $36^\circ$  in das  $\beta$ -Dihydrat und das Monohydrat. Letzteres bildet Pseudomorphosen wegen Umwandlung in Hemihydrat und Anhydrid bei höherer Temp. (Erhitzen von 5% ig. Lsg. im zugeschm. Rohr auf  $120^\circ$ ). Die die Wandungen bedeckenden würfelähnlichen Kristalle lassen auf die Zus.  $\text{CaCrO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$  schließen, wobei der Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  allerdings beträchtlich schwankt. Alle Formen gehen in das Anhydrid über, wenn auch z. B. das Monohydrat erst oberhalb  $36^\circ$  merklich. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 471). Die Lsgg. reagieren alkal. Die Anwendung von Lackmus als Indikator ist sehr geeignet, wenn man zuvor  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{BaCl}_2$  fällt. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 459). Erhärtert in keiner Form mit W. wie gebrannter Gips. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 474).

$\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Zu S. 685, Z. 3 von Abschnitt b, a). — Darst. wie bei (3) von  $\text{BaCrO}_4$  [S. 676]. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 123). — Aus  $\gamma$ ) bei etwa  $300^\circ$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891)

204). — Gelbe sehr lebhaft seidenglänzende feine Nadeln. Isomorph mit  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$  und den Erdalkalisulfaten. BOURGEOIS. Gelb, in der Hitze rot. WYROUBOFF. Bei Rotglut weniger beständig als  $\text{SrCrO}_4$ . Etwas l. in Wasser. BOURGEOIS. Nimmt allmählich W. auf und löst sich dann als  $\gamma$ ). WYROUBOFF. Hat begrenzte Löslichkeit. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 474). Die Leitfähigkeit ergibt folgende Löslichkeiten: Läßt man geglühtes mit W. stehen und schüttelt in den ersten Tagen öfters, später weniger oft auf, so sind die Lsgg. nach 11 Minuten 0.013 n.; nach 6 Stunden 0.020 n.; nach 9 Stunden 0.024 n.; nach 33 Stunden 0.11 n.; nach 47 Tagen 0.18 n.; nach 130 Tagen 0.28 n. (meist ruhig stehend); nach 460 Tagen 0.30 n. (öfters geschüttelt); nach 477 Tagen 0.30 n. (noch reichlich Substanz vorhanden). Es gibt unzweifelhaft eine gesättigte Lsg. des Anhydrids. KOHLRAUSCH bei MYLIUS u. VON WROCHEM.

Auf S. 685 ist hinter B, b, a) einzufügen:

$\alpha^1$ ) Mit  $\frac{1}{4}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — [Siehe unter  $\alpha^0$ ].

$\beta$ ) Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 685, Z. 2 des Abschnitts B, b,  $\beta$ ). — Die gewöhnlich eintretende schwache Grünfärbung der Mutterlauge in Folge der Reduktions-Wrkg. des Glycerins beeinflusst nicht die Ausbeute. Doch unterbleibt bisweilen die Abscheidung der Verb. fast gänzlich; an deren Stelle bilden sich dann größere Kristalle des Monohydrats. Statt des bei  $100^\circ$  normaler Weise zu erwartenden Anhydrids entsteht das gelbe Kristallpulver, das um so leichter in das Anhydrid übergeht, je allmählicher seine Abscheidung erfolgt. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 467).

Zu S. 685, Z. 3 von Abschnitt B, b,  $\beta$ ). — Nach FOCK vermutlich rhombisch. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 397).

Zu S. 685, Z. 4 von Abschnitt B, b,  $\beta$ ). — Viel weniger l. als  $\gamma$ ). Die Löslichkeit ist schwer mit voller Sicherheit zu bestimmen, da die Präparate schwer völlig einheitlich werden und die Sättigung sehr lange Zeit erfordert. MYLIUS u. VON WROCHEM.

Zu S. 685, Ende von Abschnitt B, b,  $\beta$ ). — Gef. 24.3% Ca, 5 bis 6.5  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 24.5, 5.5). MYLIUS u. VON WROCHEM.

$\gamma$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 685, Z. 7 im Abschnitt B, b,  $\gamma$ ). — Beim langsamen Verdampfen einer  $\text{CaCrO}_4$ -Lsg. bei  $30^\circ$  bis  $70^\circ$ . — In mehreren Tagen aus der gesättigten Lsg. beider Dihydrate durch freiwillige Umwandlung. — Beim Fällen der lauwarmen Lsg. mit Alkohol. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 466). — Man sättigt eine Lsg. von  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{CaO}$ , läßt zur Entfernung des überschüssigen  $\text{CaO}$  einige Zeit an der Luft stehen und verdunstet bei  $60^\circ$ . Bei gewöhnlicher Temp. entstehen kleinere, schlecht ausgebildete Kristalle. — Braungelbe stark glänzende Tafeln, von zuweilen 1 cm Seitenlänge. Rhombisch, ganz ähnlich dem Anhydrit.  $a:b:c = 0.9977:1:0.7995$ . [Weitere kristallographische Einzelheiten im Original.] G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 14, (1891) 203).

Zu S. 685, Z. 6 v. u. — Sehr energisch doppelbrechend. Dispersion sehr schwach. Achsenwinkel  $105^\circ$ .  $D^{15}$  2.793; Mol.-Vol. 62.4. Verliert  $\text{H}_2\text{O}$  völlig gegen  $300^\circ$  und wird rot, beim Erkalten wieder gelb. WYROUBOFF.

Zu S. 685, Z. 3 v. u. — Löslichkeit nach MYLIUS u. VON WROCHEM:

	$10^\circ$	0	8	13	18	25	40	60	75	90	100
% $\text{CaCrO}_4$ in Lsg.	11.5	10.8	10.3	9.6	9.1	7.8	5.7	4.6	3.6	3.1	
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	1.50	1.39	1.33	1.23	1.15	0.98	0.70	0.56	0.43	0.37	

Bei  $20^\circ$  lösen 100 T. W. 21.9 T., bei höherer Temp. beträchtlich mehr. Die w. Lsg. zers. sich etwas unter B. von basischem Salz. WYROUBOFF.

Zu S. 686, Ende von Abschnitt b,  $\gamma$ ). — Gef. 33.75%  $\text{CaO}$ , 56.50  $\text{CrO}_3$ , 10.19  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 100.44 (ber. 32.11, 57.57, 10.32). Es wurde zu viel  $\text{CaO}$  gef., weil etwas bei der Darst. gebildetes basisches Salz nicht völlig entfernt werden kann. WYROUBOFF.

$\delta$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 686, Z. 9 von Abschnitt  $\delta$ ). — Die Lsg. soll 25% Salz bei  $0^\circ$  enthalten. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 462).

Zu S. 686, Z. 21 von Abschnitt  $\delta$ ). — Das  $\alpha$ -Dihydrat verwittert an der Luft in kürzester Zeit. Auch bei Luftabschluß werden die Kristalle trübe. MYLIUS u. VON WROCHEM.

Zu S. 686, Z. 6 v. u. im ersten Absatz des Abschnitts  $\delta$ ). — Löslichkeit nach MYLIUS u. VON WROCHEM:

		$\alpha$ -Modifikation:			
t°		0	20	30	45
%	CaCrO <sub>4</sub> in Lsg.	14.75	14.22	13.89	12.53
	Mol. Salz auf 100 Mol. W.	2.00	1.93	1.85	1.65

		$\beta$ -Modifikation:					
t°		0	14	18	19.5	30	40
%	CaCrO <sub>4</sub> in Lsg.	9.8	10.0	10.3	10.4	10.4	(10.4)
	Mol. Salz auf 100 Mol. W.	1.25	1.28	1.33	1.34	1.34	1.34

Am Schluß von S. 686 ist einzufügen:

		MYLIUS u. VON WROCHEM					
		Gefunden					
		$\alpha$ -Dihydrat					
Ca	20.8	20.6					
CrO <sub>4</sub>	60.4						
H <sub>2</sub> O	18.8		19.0	18.9	18.9	18.4	
		$\beta$ -Dihydrat					
H <sub>2</sub> O	18.75				18.9	18.8	18.7

c) CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·xH<sub>2</sub>O.  $\alpha$ ) Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 687, Z. 5 v. o. — Rote sechsseitige Tafeln, in deren gesättigter Lsg. bei 18° 61<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vorhanden sind. Geht durch Temp.-Schwankung leicht in  $\beta$ ) über. MYLIUS u. VON WROCHEM (a. a. O., 460).

Auf S. 687 ist hinter Abschnitt C. einzufügen:

C<sup>a</sup>. Ammoniumcalciumchromat[?]. — Konnte analog der Ba-Verb. [S. 1384] nicht erhalten werden. GRÖGER.

Auf S. 687 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

D<sup>a</sup>. Calciumjodochromat. 7Ca(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·8CaCrO<sub>4</sub>. — Dietzeit. Monoklin prismatische kleine Täfelchen nach {100}, mit {110}, {010}, {001}, {101} u. a. a : b : c = 1.3826 : 1 : 0.9515;  $\beta$  = 106°32'. Deutlich spaltbar nach {100}. D. 3.70. OSANN (Z. Kryst. 23, (1894) 584) bei P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1908, II, 444).

G. Kaliumcalciumchromate. a) K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>·CaCrO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O.  $\beta$ ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 688, Z. 8 von Abschnitt G, a,  $\beta$ ). — 1<sup>a</sup>. Aus der unter b,  $\beta$ ) erwähnten Lsg. bei gewöhnlicher Temp. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die gelbe  $\alpha$ -Modifikation bildet sich immer vor der braunen  $\beta$ -Modifikation und in größerer Menge. G. WYROUBOFF (Bull. soc. franç. minér. 14, (1891) 255).

Zu S. 688, Z. 2 v. u. — Starke Doppelbrechung. Sehr starke gekrenzte Dispersion;  $\rho < \nu$ . WYROUBOFF (a. a. O., 263).

Zu S. 688, letzte Zeile. — Beide Modifikationen sind entgegen A. RAKOWSKI (Bull. Acad. Pétersb. 1908, 905; C.-B. 1909 I, 133) triklin. G. WYROUBOFF (Bull. soc. franç. minér. 32, 6; C.-B. 1909 I, 1146).

Zu S. 689, Z. 1 v. o. — D.<sup>15</sup> der  $\alpha$ -Modifikation 2.411, der  $\beta$ -Modifikation 2.596; Mol.-Vol. 160.5 bzw. 149.3. Die  $\alpha$ -Modifikation ist etwas beständiger als die  $\beta$ -Modifikation. G. WYROUBOFF (Bull. soc. franç. minér. 14, (1891) 256). Die  $\alpha$ -Modifikation ist bis höchstens 20° beständig. RAKOWSKI.

Zu S. 689, Z. 4 v. o. — Die  $\alpha$ -Modifikation beginnt etwas unter 100° H<sub>2</sub>O abzugeben und wird bei 120° wasserfrei. WYROUBOFF.

Zu S. 689, Z. 5 v. o. — Die  $\alpha$ -Modifikation ist etwas weniger l. als die  $\beta$ -Modifikation. WYROUBOFF. Löslichkeit bei 0° 23.06 bzw. 23.01, bei 15° 25.06 bzw. 24.45 für die Modifikation  $\alpha$  bzw.  $\beta$ . Lösungswärme  $-6.99$  bzw.  $-5.45$  Kal. RAKOWSKI. Die Angaben über diese Lösungswärme und die Löslichkeit lassen sich nicht vereinigen. WYROUBOFF.

Abschnitt G, b) auf S. 689 ist folgendermaßen zu ändern:

b)  $K_2CrO_4 \cdot 4CaCrO_4 \cdot xH_2O$ .  $\alpha$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Hierher das auf S. 689 Gebrachte.

$\beta$ ) Mit  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — Man sättigt eine k. oder lauwarme konz. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  mit  $CaO$ , läßt 24 Stdn. an der Luft stehen (um den Überschuß des  $CaO$  als  $CaCO_3$  zu fällen), filtriert, erwärmt und läßt über  $H_2SO_4$  kristallisieren. — Gelbe undeutliche kleine Kristalle, gewöhnlich zu Krusten vereinigt oder an den Wänden des Kristallisationsgefäßes sitzend. Swl. in W. — Gef. (als Mittel aus drei, wegen der Schwierigkeit, die Verb. rein zu erhalten, nicht völlig übereinstimmenden Analysen) 10.15%  $K_2O$ , 25.29  $CaO$ , 57.37  $CrO_3$ , 7.18  $H_2O$ , Summe 99.99 (ber. 10.64, 25.37, 56.85, 7.14). WYROUBOFF.

Auf S. 690 ist vor „Chrom und Magnesium“ einzufügen:

K. *Baryumcalciumchromat*.  $BaCa(CrO_4)_2$ . — Man verfährt mit gleichen Äq.  $BaCl_2$  und  $CaCl_2$  wie bei (3) unter  $BaCrO_4$  [S. 676]. — Längliche Prismen vom Aussehen des  $BaCrO_4$ . L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 124).

L. *Strontiumcalciumchromat*.  $SrCa(CrO_4)_2$ . — Darst. analog K. — Große dem  $SrCrO_4$  ganz ähnliche Blätter. BOURGEOIS.

### Chrom und Magnesium.

D. *Ammoniummagnesiumchromat*.  $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . — Zu S. 692, Z. 3 von Abschnitt D. — Aus  $(NH_4)_2CrO_4$  und  $MgCl_2$  nach S. 1336. Die Lsg. bleibt lange Zeit klar, scheidet aber bei Erschütterung die Verb. ab. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 416).

Zu S. 692, Z. 4 v. u. im ersten Absatz von D. — Prächtig gelbe Kriställchen. Hinterläßt beim Glühen graues Magnesiumchromit. L. in W. ohne Zers. GRÖGER.

	%	GRÖGER Gefunden	GRÖGER Molekular-Verhältnis:
$NH_3$	8.48	im Rohniederschlag	$NH_3 : MgO : CrO_3 : NH_4Cl$
$MgO$	10.06		1.994 1 1.996 0.025
$CrO_3$	49.81	in der Mutterlauge	0.056 0.002 0.056 0.025
$NH_4Cl$	0.34	im Reinniederschlag	1.938 0.998 1.940 0

Auf S. 693 ist hinter Abschnitt K. einzufügen:

K<sup>a</sup>. *Magnesiumdichromat mit Hexamethylentetramin*.  $MgCr_2O_7 \cdot 7H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$ . — Durch Einw. von konz. Hexamethylentetramin-Lsg. auf eine konz. Lsg. von  $Mg(C_2H_3O_2)_2$  oder  $MgSO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ . — Orangefarbige Schuppen oder Prismen. — Gef. 29.59%  $MgO + Cr_2O_3$ , 30.79  $CrO_3$ , 17.01 N (ber. 29.71, 30.95, 17.33). BARBIERI u. LANZONI (*Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) I, 163).

L. *Kaliummagnesiumchromat*.  $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot xH_2O$ . — Zu S. 693, Z. 2 v. u.; vor a) einzufügen. — a<sup>0</sup>) *Allgemeines*. — Kristallisiert mit 2 und mit 6 Mol.  $H_2O$ ; die älteren Angaben von ANTHON, SCHWEITZER und VON HAUER [vgl. S. 694, Z. 6 v. o.], daß nur das Dihydrat existiere, rühren wahrscheinlich daher, daß sie bei Sommertemp. kristallisierten. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 253).

a) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 694, Z. 8 v. o. — 3. Man verdunstet die Lsg. über 18°. Je höher die Temp. ist, um so größere Kristalle werden erhalten. — Triklone dünne Tafeln, selten länger als 0.5 cm in der größten Ausdehnung. Wegen der meist wenig geraden Flächen sind die Messungen sehr mäßig. WYROUBOFF.

Zu S. 694, Z. 12 v. o. — Spaltbar nach  $\rho$  (101) und  $r$ (101). Ziemlich starke negative Doppelbrechung.  $2E = 149^\circ$ . Dispersion sehr stark,  $\rho < \nu$ . WYROUBOFF (*a. a. O.*, 253, 263).

Zu S. 694, Z. 14 v. o. —  $D^{15} 2.602$ ; Mol.-Vol. 142.5. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 253).

b) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 694, Z. 2 von Abschnitt b). — Durch Verdunsten der Lsg. bei höchstens 18°. — Sehr schöne Kristalle von der Form aller Doppelsulfate der Mg-Reihe. WYROUBOFF.

*N. Rubidiummagnesiumchromat.*  $Rb_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . — Zu S. 694, unten. — Man mischt die Lsgg. der entsprechenden Mengen von Rubidiumchromat (aus RbOH und Chromsäure) und Magnesiumchromat und läßt langsam im Exsikkator verdunsten. — Schöne Kristalle. Form und Habitus ähnlich dem Cs-Salz. Monoklin.  $a:b:c = 0.7558:1:0.4950$ ;  $\beta = 104^\circ 55'$ . [Winkelmessungen im Original.] TH. V. BARKER (*J. Chem. Soc.* **99**, (1911) 1327).

	BARKER		
Rb <sub>2</sub> O	34.89	35.05	34.94
MgO	7.54	7.62	7.62
CrO <sub>3</sub>	37.39	37.38	37.54
H <sub>2</sub> O	20.18		
$Rb_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$	100.00		

*O. Cäsiummagnesiumchromat.*  $Cs_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . — Zu S. 695, Z. 3 v. o. — Aus den Lsgg. der Komponenten durch langsame Verdunstung über  $H_2SO_4$ . — Monoklin.  $a:b:c = 0.7420:1:0.4886$ ;  $\beta = 106^\circ 7'$ . Formen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{201\}$ ,  $o'\{\bar{1}11\}$ ,  $o\{111\}$ . [Abbildung und Winkelmessungen im Original.] — Gef. 15.7%  $H_2O$  (ber. 16.5). BARKER. [Weitere Analysenzahlen fehlen.]

## Chrom und Aluminium.

A. *Aluminiumchrom.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 696, Abschnitt A, a). — 1. Aus Al und Cr im elektrischen Ofen. So können Legierungen mit mehr als 70% Cr nicht erhalten werden. Das Oxydationsbestreben des Al stört sehr. HINDRICH'S (*Z. anorg. Chem.* **59**, 414; *C.-B.* **1908** II, 1241). — 2. Aus  $Cr_2O_3$  und Al aluminothermisch. Zur Beschleunigung der Rk. wird  $K_2Cr_2O_7$  [VON OLIE JUN. (*Chem. Weekbl.* **3**, 662; *C.-B.* **1906** II, 1755) bei der Darst. des Cr angewendet] zugesetzt. HINDRICH'S. Thermit-Al im Gemenge mit zuvor sorgfältigst getrocknetem  $Cr_2O_3$ -Pulver wird mit einer Zündmasse aus 80%  $BaO_2$  und 20% Al versehen, die mit einem Streichholz entzündet wird. Die Rk. pflanzt sich nur fort, wenn die Mischung zuvor auf ungefähr 600° gebracht wird. Unter diesen Bedingungen hat die Entflammungsgrenze ein Gemisch, das theoretisch zu  $Al_2Cr$  führt. Die Könige lösen sich leicht vom Korund ab, sind hart und zerbrechlich und zeigen nur selten freie Kristalle. Kein Kristall kann von der M. getrennt werden. Al reißt beträchtliche Mengen Cr mit fort. Die Grenzen, in denen die Rkk. ausgeführt werden konnten, erlaubten nicht einen größeren Gehalt an Al als 35% zu erreichen. L. GUILLET (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) II, 252, 254).

Es wurden die Verbb.  $AlCr$  und  $AlCr_4$  isoliert. Die Könige werden poliert und mit  $NaNO_3$  unter Wrkg. des elektrischen Stromes geätzt. Die Mischungen  $Cr$ ,  $AlCr_{10}$ ,  $AlCr_5$  geben gleiche Photogramme mit sehr deutlichen Zellen, die andern glänzende, sich von weißem Grunde abhebende Kristalle.

Zus. der Mischung:	Cr	AlCr <sub>10</sub>	AlCr <sub>5</sub>	AlCr <sub>3</sub>	AlCr <sub>2</sub>	AlCr <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Cr
% Gehalt Cr:	90.0	86.8	86.0	83.5	78.8	65.2	65.2
Formel		AlCr <sub>4</sub>				AlCr	

GUILLET. — Al und Cr bilden eine hoch schmelzende [Legierungen mit 96% und 85.7% Cr waren bei 1900° (gemessen mit dem Wanner'schen Pyrometer) noch nicht geschmolzen] Verb. (wahrscheinlich AlCr<sub>3</sub>), die nach mkr. Beobachtung mit Cr Mischkristalle gibt, mit fl. Al aber nur wenig (Lücke von weniger als 5% bis 55% Cr bei etwa 975°) mischbar ist. Der F. des Al wird durch Cr (weniger als 5%) um 19° erniedrigt. Schmelzen mit 2% und 5% Cr zeigen bei 563° einen kleinen Haltepunkt, für den es keine befriedigende Erklärung gibt. Die nach (1) hergestellten Legierungen sind an der Luft nicht haltbar; die untere (an Cr reichere) Schicht zerfällt nach einigen Tagen zu einem grauen kristallinen Pulver. HINDRICH'S.

b) AlCr. — Zu S. 696, Z. 7 von Abschnitt A, b). — 2. Aus einem Gemenge von 825 g Al und 1175 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend AlCr<sub>3</sub> nach Darst. (2) unter a). GUILLET. — 3. Aus einem Al<sub>2</sub>Cr entsprechenden Gemenge ebenso. GUILLET.

Zu S. 696, Z. 10 von Abschnitt A, b). — Silbergraues stark glänzendes Pulver. D.<sup>20</sup> 4.93 (ber. 4.60). GUILLET.

Zu S. 696, Z. 9 v. u. im Abschnitt A, b). — O greift bei 300° bis 500° an, Cl in der Wärme. W. wirkt nicht; Alkalien schwach, selbst beim Aufkochen. Langsam l. in k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl und Königswasser, ziemlich schnell beim Aufkochen. GUILLET.

Zu S. 696, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. nach (2) außer 0.95% Si: 33.25% Al, 65.25 Cr, Summe 99.45 (ber. 33.96, 66.04). GUILLET.

Auf S. 696 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

c) AlCr<sub>4</sub>. — 1. Aus einem Gemenge von 560 g Al und 1440 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend AlCr<sub>10</sub>, nach Darst. (2) unter a). — 2. Aus einer AlCr<sub>5</sub> entsprechenden Mischung ebenso. Bildet sich unter starker Kontraktion. — Silbergraues stark glänzendes Pulver. D.<sup>20</sup> 6.75 (ber. 5.78). Chemisches Verhalten wie bei b). — Gef. nach (1) (außer 3% Si) 10.9% Al, 86.8 Cr, Summe 100.7 (ber. 11.4, 88.6). GUILLET.

E. *Aluminiumchromichlorsulfat*. AlCrCl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. *Bzw.* [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — So lies auf S. 698 und füge dann auf Z. 6 v. o. im Abschnitt E. zu. — 26.6 g CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in 27 g W. und 3 g verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden mit einer Lsg. von 33.3 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 44 g W. gemischt. Bei Anwendung von mehr Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nach WERNER u. HUBER [S. 698] tritt leicht Verunreinigung durch Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ein. Eine geringe Menge wird schon in Eiskühlung abgeschieden; auf Zusatz von 10 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 21 g, auf späteren Zusatz von 20 cem noch 15 g. Waschen mit einer Mischung von A. und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit A. Ausbeute 74%. N. BJERRUM u. G. HIRSCHFELDT HANSEN (*Z. anorg. Chem.* **63**, 151; *C.-B.* **1909** II, 1202).

Auf S. 698 füge hinter Abschnitt E. ein:

E<sup>a</sup>. *Aluminiumchromibromsulfat*. AlCrBr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. *Bzw.* [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[CrBr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Analog der Verb. E. Ausbeute 80%. — Verliert in einem Tage über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etwa 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Gef. 19.87% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24.58 Br (ber. 19.65, 24.71). BJERRUM u. HIRSCHFELDT HANSEN.

## Chrom und Silicium.

A. *Chromsilicide*. a) *Allgemeines*. — Zu S. 699, Z. 1 von Abschnitt A, a). —

1. Cr verbindet sich direkt mit Si bei hoher Temp.; in einem mit Koks geheizten Windofen, DITTE (*Introd. à l'étude des métaux*, Paris 1902, 302), im elektrischen Ofen. MOISSAN (*Traité chim. min.*, Paris 1905, II, 602).

Zu S. 699, Ende von Abschnitt A, a). — 3. Aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und SiC, R. FRILLEY (*Rev. Mét.* 8, (1911) 476), oder aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Si und C, FRILLEY, oder aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , SiC und C, L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 698) [vgl. a. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 6, (1909) 157)], bei hoher Temp. Man erhitzt [vgl. S. 1249] das Gemenge, dem etwa 1% CaO und MgO als Flusmittel zugesetzt werden, allmählich auf 1630°. Nimmt man 3 Mol. geglühtes 99.5%ig.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 4 Mol. reines 99.2%ig. SiC und 5 At. 94%ige Kohle, so erhält man eine bei 1590° vollkommen fl. Legierung, aus der zuerst  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  krist. und mit  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ein Eutektisches bildet, indem der größte Teil der Mischung nach  $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{SiC} + 5\text{C} = 2\text{Cr}_3\text{Si}_2 + 9\text{CO}_2$ , ein kleiner nach  $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{SiC} = 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 4\text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{CO}$  reagiert. Bei Anwendung von 1 Mol.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 1 Mol. SiC und 2 At. C krist. zunächst  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , dann  $\text{Cr}_2\text{Si}$ , die beide durch das Eutektische verkittet werden. Das Verhältnis der nach  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + 2\text{C} = \text{Cr}_2\text{Si} + 3\text{CO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + \frac{1}{2}\text{C} = \frac{2}{3}\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{SiO}_2 + \text{CO}$  gebildeten Mengen  $\text{Cr}_2\text{Si}$  und  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  scheint teils bei gegebener Temp. von der Schnelligkeit der Erhitzung teils von der Konz. an Bestandteilen, die erst bei höherer Temp. reagieren, abzuhängen. Eine Trennung der Silicide von den Carbiden ist ohne Zers. der ersteren unmöglich. BARADUC-MULLER. Die Darst. mit SiC und  $\text{SiO}_2$  und C im elektrischen Ofen bietet keine Schwierigkeiten; alle Legierungen sind viel leichter fl. als Cr oder Si allein, die meisten können leicht gegossen werden. (Es wurden aus Legierungen mit 10, 23, 40, 61, 77 und 89% Si 19 verschiedene Legierungen hergestellt.) Die Prodd. waren mit 0.5 bis 1.2% Fe (aus den Ausgangsmaterialien) und mit C verunreinigt. Der Gehalt an C betrug bei den Legierungen mit mehr als 15% bis 18% Si 0.3% bis 0.5%, bei den ärmeren viel mehr. Man kann ihn darin vermindern, wenn man in einem Ofen mit zwei Elektroden auf Dolomitherd in Ggw. eines sehr großen Überschusses an  $\text{SiO}_2$  arbeitet und die Legierung mit überschüssigem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  umschmilzt. So wurde ein an Si 10%ig. Prod. mit nur noch 1.4% C erhalten. FRILLEY. — 4. Cr nimmt bei höherer Temp. leicht Si aus einer dieses enthaltenden Umgebung auf; so bei Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durch C aus dem Tigelmaterial, MOISSAN (a. a. O., 600), selbst wenn die Tigel mit Gestübbe gefüttert oder aus CaO hergestellt sind, MOISSAN (a. a. O., 596); bei Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durch Ca in Glas- oder Porzellangefäßen [s. S. 1321]. A. BURGER (*Reduktion durch Ca*, Dissert., Basel 1907, 16).

Die Legierungen mit 0 bis 10% Si sind mattweiß, sehr kompakt, hart; es finden sich Drusen mit langen nadelförmigen Kristallen. Die mit 10% bis 25% Si sind mattgrau, zerfallen sehr leicht. Während diese Legierungen ohne deutliche Kristallisation sind, findet man bei denen mit 25% bis 70% Si fast immer mit Kristallen bedeckte Drusen; bei 25% bis 30% Nadeln, bei 35% bis 50% sehr deutliche gestreifte Prismen, die zum rhombischen System zu gehören scheinen und zusammen basaltähnlich aussehen. Von 50% Si ab werden die Prismen durch sehr feine und gedrängte Nadeln ersetzt, die der M. ein charakteristisches seidenartiges Aussehen geben. Über 70% Si erscheinen die Legierungen wie geschm. Si, weisen aber keine Kristalle von Si auf, wie man sie so häufig in hochprozentigem Siliciumeisen findet. — Alle Legierungen sind l. in den Schmelzen des  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , der Alkalihydroxyde, des Gemisches der Alkalikarbonate, des  $\text{KNO}_3$ , Alkalihydroxyd-Lsgg. wirken weder k. noch w. auf die Legierungen mit 0 bis 50% Si, auf die übrigen teilweise.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind unwirksam. H. HCl greift die Legierungen mit 20% bis 50% Si ziemlich schnell, die übrigen nicht an. HF l. reagiert ähnlich, aber energischer; ihr Gemisch mit  $\text{HNO}_3$  löst alle Legierungen leicht zu Chromsalzen. Königswasser wirkt auf die Legierungen mit 0 bis 50% Si unregelmäßig, auf die andern nicht. FRILLEY.

Eine Reihe bestimmter Verbb. ergeben die Diagramme [siehe Original] der spez. Geww. (D.), ihrer umgekehrten Werte (100 : D.) und der Mol.-Vol. (M. : D.):

% Si	0	10.24	17.04	21.12	23.21	26.56	32.72	35.00	39.60	47.24	51.00
D.	6.60	6.50	6.30	5.78	5.62	5.51	5.42	5.38	5.37	5.13	4.83
100 : D.	15.1	15.3	15.9	17.3	17.8	18.1	18.4	18.9	19.0	19.5	20.7
M. : D.	7.87	7.36	7.20	7.65	7.72	7.69	7.47	7.58	7.39	7.32	7.24

% Si	51.10	52.40	57.84	61.91	63.68	65.28	70.10	75.80	89.12	100.00
D.	4.75	4.70	3.96	3.49	3.42	3.29	3.10	2.90	2.65	2.40
100 : D.	21.0	21.3	25.2	28.6	29.2	30.4	32.2	34.5	38.1	41.6
M. : D.	7.62	7.61	8.93	9.47	9.83	10.20	10.49	10.81	11.18	11.66

Die Kurve von D. zeigt drei Knickpunkte in der Nähe von 21, 35 und 52% Si, die den Verbb.  $\text{Cr}_2\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}$  und  $\text{CrSi}_2$  (ber. 21.05, 35, 51.85) entsprechen. Die homologen Punkte, für welche die Tangenten an die Kurve und an die ber. Hyperbole parallel sind, haben als Abszissen Werte von 15, 26 und 47%, die  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Si}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{Si}_3$  (ber. 15.14, 26.41, 46.88) entsprechen. Das Diagramm von 100 : D. zeigt sechs Winkelpunkte für  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Si}_3$ ,  $\text{CrSi}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{Si}_7$  (mit 65.33% Si), während  $\text{Cr}_2\text{Si}_2$  nicht auftritt. Die Berechnung von M. : D. ergibt im Diagramm die Existenz von  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Si}$  und  $\text{CrSi}_2$ . Der Verb.  $\text{Cr}_2\text{Si}_7$  entspricht ein deutlicher Wechsel im Aussehen der Legierungen. Während die mit 50% bis 65% Si aus einem Haufwerk feiner Nadeln bestehen, werden die mit höherem Gehalt an Si homogener und gleichförmiger infolge Änderung des Gleichgewichtszustandes in der festen Lsg. [Andere Eigenschaften obiger 19 Legierungen im Original.] FRILLEY.

c)  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$ . — Zu S. 699, hinter Darst. (2) im Abschnitt A, c). — 3. Über Darst., Zus. und Eigenschaften einer C enthaltenden Verb. siehe oben unter a) und BARADUC-MULLER (*a. a. O.*, 608).

d)  $\text{Cr}_2\text{Si}$ . — Zu S. 700, Z. 3 v. o. — 4. Aus einem Gemenge von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  durch Al im Perrot-Ofen. Das Silicid trennt sich leicht von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlacke. C. MATIGNON u. R. TRANNOY (*Compt. rend.* **141**, (1905) 190). [Auch bei BARADUC-MULLER (*a. a. O.*, 697). Darst., Zus. und Eigenschaften einer C enthaltenden Verb. s. oben unter a) und bei BARADUC-MULLER (*a. a. O.*, 700).]

B. *Chrom, Silicium und Sauerstoff*. — So lies statt „B. *Siliciumchromat?*“ auf S. 700 und füge dann an:

a) *Chromsilikate*. — Vgl. F. ULFFERS (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, (1907) 143).

b) *Chromkieselsäure(?)*. — Nun folgt Abschnitt B. von S. 700.

Auf S. 700 füge vor dem letzten Absatz ein:

D<sup>1</sup>. *Lithiumchromsilikate*. — Sind analog wie die Verbb. D<sup>2</sup>, b), D<sup>2</sup>, c) und D<sup>2</sup>, d) nicht zu erhalten. WEYBERG.

D<sup>2</sup>. *Natriumchromsilikate*. a)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Cr}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 1.4\text{H}_2\text{O} (?)$ . — Wird die Schmelze  $7\text{Na}_2\text{O}, \text{Cr}_2\text{O}_3, 10\text{SiO}_2$  [vgl. bei den künstlichen Zeolithen (S. 1314)], die wie eine Suspension von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in einem Glas aussieht, mit W. ausgelaugt, so erhält man einen feinen grünen Schlamm von nichtzeolithischen Eigenschaften, der wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aussieht und sich nicht bis zum Verschwinden der alkal. Rk. auswaschen läßt. HCl zers. nicht, längeres Schmelzen mit  $\text{KNaCO}_3$  oder HFl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schließt auf. — Gef. 18.32%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 41.65  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 33.45  $\text{SiO}_2$ , 6.80  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 100.22 (ber. 17.32, 42.25, 33.53, 6.99). — Ähnliche Eigenschaften haben die Prodd. aus anderen Schmelzen. F. SINGER (*Über künstl. Zeolithe u. ihren konstitut. Zusammenhang mit and. Silikaten, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1910**, 36). — Einfache Verbb. lassen sich auch auf anderem Wege nicht darstellen. W. PUKALL bei SINGER.

b)  $2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{Cr}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$ . — Durch Schmelzen von 40 g einer Mischung von 2 Mol.  $\text{SiO}_2$ , 1 Mol.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 40 Mol.  $\text{NaCl}$  während 72 Stunden im Platintiegel in voller Flamme des großen Teclu-Brenners und Auslaugen des  $\text{NaCl}$ . — Dunkelgrünes feines homogenes Pulver aus mkr. Kristallen mit angeschmolzenen Körnern. Rhombisch. Kombination von  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{011\}$ , seltener  $\{101\}$ ,  $\{111\}$ . Parallele Auslöschung;  $c$  ist Richtung der größeren optischen Elastizität. Stark pleochroitisch; parallel  $c$  gelblichgrün, senkrecht darauf bläulichgrün. Sd. konz. Säuren, mit Ausnahmen von  $\text{HFl}$ , zers. nicht. Geschm.  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schließen auf. Z. WEYBERG (*C.-B. Miner.* 1908, 519).

c)  $5\text{Na}_2\text{O}, 2\text{Cr}_2\text{O}_3, 11\text{SiO}_2$ . — Aus 40 g einer Mischung von 4 Mol.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 2 Mol.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  und 80 Mol.  $\text{NaCl}$  durch 48-stündiges Schmelzen und Auslaugen des  $\text{NaCl}$ . — Schmutzig grünes Pulver. U. Mk. sehr gute nadelförmige, teilweise stern- oder kreuzförmig verwachsene prismatische Kristalle und eine dunkelblaugrüne amorphe Substanz. Kristalle rhombisch. Kombination von  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{011\}$ . Oft Kreuzungszwillinge, in denen die  $c$ -Achsen der Einzelindividuen um etwa  $72^\circ$  gegeneinander geneigt sind.  $c$  ist die Richtung der kleineren optischen Elastizität. Ohne merkbaren Pleochroismus. WEYBERG.

d)  $3\text{Na}_2\text{O}, 2\text{Cr}_2\text{O}_3, 95\text{SiO}_2$ . — Aus 40 g einer Mischung von 1 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und 40 Mol.  $\text{NaCl}$  durch recht vorsichtiges allmähliches Erwärmen bis zum Zusammenschmelzen, dreistündiges Erhitzen auf Dunkelrotglut und Auslaugen mit  $\text{W}$ . — Hellgrünes vollständig homogenes, reines Pulver aus mkr. Kristallen, die geometrisch und optisch denen des Tridymit ähnlich sind. WEYBERG.

	b)	WEYBERG	c)	WEYBERG	d)	WEYBERG
$\text{Na}_2\text{O}$	13.16	13.20	24.28	24.21	2.99	3.00
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	48.43	48.42	23.79	23.67	4.89	4.90
$\text{SiO}_2$	38.41	38.36	51.93	51.98	92.12	93.21
	100.00	99.98	100.00	99.86	100.00	100.11

E. *Aluminiumchromsilicide*. a) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — So lies auf S. 700, Z. 1 des letzten Absatzes, statt „a) Allgemeines“.

b)  $\text{AlCr}_2\text{Si}_3$ . *Bzw.*  $\text{Al}_2\text{Cr}_4\text{Si}_6$ . — Zur letzten Zeile des ersten Absatzes auf S. 701. — Statt „bei b)“ lies „bei c)“.

c)  $\text{AlCr}_2\text{Si}_4$ . *Bzw.*  $\text{Al}_2\text{Cr}_4\text{Si}_8$ . — Auf S. 701 lies im ersten Absatz dieses Abschnitts überall „b)“ statt „a)“.

F. *Chromatsodalithe*. — Auf S. 701 lies hier hinter folgendermaßen:

a)  $5\text{Na}_2\text{O}, 4\text{Al}_2\text{O}_3, 7\text{SiO}_2, \text{CrO}_3$ . — 1. Man erhitzt das gepulverte Gemenge von 3 g einer Mischung aus 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 2 Mol.  $\text{SiO}_2$  mit 30 g  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  im Platintiegel mit dem Teclubrenner, unterbricht den Vers. dreimal, befreit das Silikat vom Chromat durch Auflösen in  $\text{W}$ . und Filtrieren und schm. dann mit einer neuen Portion frischen Salzes. Nach 170 Stdn. meist kleine angeschm. Körner, nur vereinzelt kleine Würfel. — 2. Die Schmelze von 1.17 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2.60 g Kaolin (entsprechend  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ) und 28 g  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  liefert isotrope stark lichtbrechende Würfel und angeschm. Körnchen. Z. WEYBERG (*C.-B. Miner.* 1904, 727; *Z. Kryst.* 42. (1907) 624).

		WEYBERG	
Na <sub>2</sub> O	25.00	25.93	25.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.00	33.49	33.17
SiO <sub>2</sub>	34.00	33.60	34.07
CrO <sub>4</sub>	8.00	7.31	7.44
5Na <sub>2</sub> O, 4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 7SiO <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub>	100.00	100.33	100.22

b)  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2), \text{Na}_2\text{CrO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ . — [Nun folgt der Text unter F. auf S. 701.]

*Auf S. 701 ist an den letzten Abschnitt anzufügen:*

G. *Chromultramarine*. — Der zart hellgrüne Aluminiumchromzeolith  $\text{Na}_2\text{O} (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3), 2\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  gibt [vgl. S. 1308] beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  ein dem gewöhnlichen Ultramarin grün ähnliches Prod., das nur einen Stich ins Dunkellaubgrüne hat; bei Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  ein etwas heller und lebhafter gefärbtes Rohultramarin. SCHLES. LABOR. FÜR TONIND. FELIX SINGER (D. R.-P. 221344 (1909); C.-B. 1910 I, 1857).

G. Haas, A. J. Kieser u. Th. Arendt.

## WOLFRAM.

**B. Vorkommen.** — Zu S. 703, Z. 4 v. o. — Auch  $\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich. Das Mineral von Salmo (Britisch-Columbien) ist goldgelb, D. 5.517, Härte 2,5, Harzglanz, auf der vollkommenen Spaltbarkeit Perlmutterglanz. T. L. WALKER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **25** (1908) 305; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 110).

Zu S. 703, Ende des ersten Absatzes. — Übersicht über die Lagerstätten; Anreicherung an der Oberfläche. G. SURR (*Min. World* **30**, (1909) 19; *Rev. Mét.* **6**, (1909) *Extr.*, 598). Scheelit, Wolframit und Wolframocker in Argentinien. KEYSERLING (*Z. prakt. Geol.* **17**, 156; *C.-B.* **1909** II, 56). In Colorado. H. R. VAN WAGENEN (*Quart. Col. School of Mines*, April **1909**; *St. u. Eisen* **29**, (1909) 978). Im Ceder Canion-Bergbaubezirk, Stewens Co., Wash. (*Erzbergbau* **1910**, 343). Im Rand-Bezirk, meist mit Au verwachsen. DOLBEAR (*Eng. Min. J.* **90**, (1910) 904). [S. a. die Literatur unter Verwendung (S. 1401).]

Auf S. 703 ist nach dem ersten Absatz und auf S. 704 bis Schluß des ersten Absatzes an den betreffenden Stellen zu ergänzen:

*Ferritungstit.*  $\text{Fe}_2\text{WO}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. 26.6 (27.3)  $\frac{0}{100}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 37.1 (35.8)  $\text{WO}_3$ , 18.6 (20.9) Glühverlust, 14.7 (16.0) Unl., Summe 97.0 (100.0). W. T. SCHALLER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **32**, 161; *C.-B.* **1911** II, 785).

*Meymarit.* — [S. a. S. 703, Z. 2 v. o.] Wahrscheinlich identisch mit Wolframit ( $\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ), nur im  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt größere Schwankungen. WALKER.

*Scheelit.* — Kritische Bearbeitung bei WALKER. Analyse: W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, 725; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 648).

*Wolframit.* — Gef. im aufbereiteten von unbekanntem Fundort: bei  $110^\circ$  0,14%  $\text{H}_2\text{O}$ ; im trocknen Mineral 74,89%  $\text{WO}_3$ , 1,58  $\text{SiO}_2$ , 7,79  $\text{FeO}$ , 12,38  $\text{MnO}$ , 3,06  $\text{CaO}$ . Spuren  $\text{MgO}$ , Summe 99,71. Radioaktive Substanzen, Nb, Ta, S und P fehlten; äußerst geringe Spuren von Sn waren zugegen. L. WEISS mit A. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 286). — Scandium-Gehalt: EBERHARD (*Ber. Berl. Akad.* **1910**, 404; *C.-B.* **1910** I, 2008).

**C. Verarbeitung der natürlichen Wolframverbindungen.** — Gleich hier hinter ist auf S. 704 einzufügen:

a<sup>0</sup>) *Vorbereitung.* — Zur Aufbereitung von Wolframit läßt sich die Verschiedenheit der Bruchform unter Zuhilfenahme des Reibungswinkels verwenden. F. FREISE (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **59**, 284; *C.-B.* **1911** II, 495). — Zur Abscheidung von  $\text{SnO}_2$  werden die Erze mit einem magnetischen Scheider nach einem mehrtägigen Digerieren mit verd. l.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. TRELOAR u. JOHNSON (*Elektrochem. Z.* **16**, 10; *C.-B.* **1909** I, 1913).

a) *Auf Wolframate bzw.  $\text{WO}_3$ .* — Zu S. 706, Z. 3 v. u. — 5. Wolframit wird am besten mit  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  unter Zusatz von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{CaCl}_2$  aufgeschlossen [vgl. a. (1) auf S. 707]. Halbstündiges Erhitzen auf  $600^\circ$  bis

700° genügt. Es müssen mindestens 50 g Marmor und 50 g  $\text{CaCl}_2$  auf 200 g Wolframit angewandt werden. L. WEISS mit A. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 302). — 6. Das gepulverte Erz wird unter Druck und bei hoher Temp. mit Alkalihydroxydauge unter Zusatz von  $\text{CaO}$  aufgeschlossen. Das Filtrat wird in üblicher Weise, z. B. durch fraktionierte Fällung, gereinigt.  $\text{CaO}$  bindet hauptsächlich  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$  u. dgl., aber auch  $\text{WO}_3$ . Ein Überschuß ist daher zu vermeiden. Ist  $\text{CaWO}_3$  gebildet worden, so wird es durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  umgesetzt. G. A. HEMPEL (*D. R.-P.* 221062 (1907); *C.-B.* 1910 I, 1660). — 7. Aufschluß-Verss. von Wolframit mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ , konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz.  $\text{HCl}$ , konz.  $\text{HNO}_3$ , Königswasser, wss.  $\text{NaOH}$ , fl.  $\text{HF}$ , Schmelzen mit  $\text{NH}_4\text{F}$ , mit  $\text{NaOH}$ , mit  $\text{CaO}$ , allein und mit Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{NaCl}$ , mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NaCl}$  oder  $\text{CaCl}_2$ , mit  $\text{CaCl}_2$ , mit  $\text{Mg}$ -Verbindungen [wegen aller Einzelheiten vgl. das Original] bei WEISS u. MARTIN (*a. a. O.*, 299).

b) *Auf metallisches Wolfram.* — Zu S. 707, Darst. (4) im ersten Absat. — Durch Reduktion von Wolframit mit Kohle im elektrischen Ofen und nachfolgendes Schmelzen mit Wolframsäure läßt sich eine an C sehr arme W-Fe-Legierung herstellen. [Einzelheiten im Original.] WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 296).

Zu S. 707, Ende des ersten Absatzes. — 6. Reduktion von Wolframit mit Al nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. [wegen der Einzelheiten vgl. das Original] gibt leicht Legierungen mit Fe und Mn von sehr hohem Gehalt an W. Reines Metall kann nicht gewonnen werden. Auch durch Behandlung mit Säuren konnten die gebildeten Legierungen von den Beimengungen nicht völlig befreit werden. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 289). — 7. Ein Gemisch von Wolframit mit Zinkpulver brannte nicht einmal ab. Mit Mg-Pulver wird helle Weißglut erzielt; man erhält (1 T. Wolframit zu 4 oder 3 T. Mg) eine schwarze zellige M., die keine Spur Metall enthält. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 296).

**D. Darstellung des Metalls.** — Zu S. 708, Darst. (5). — Aus Wolframaten und H, der mit N verd. ist, wie bei Ti [S. 1207]. J. SCHILLING.

Zu S. 708, hinter Darst. (5). — 5<sup>a</sup>. Aus den Oxyden durch ein Gemenge von Carbid ( $\text{CaC}_2$ ) und Silicid (Siliciumeisen). EL. FURNACES & SMELTERS LTD. (*Franz. P.* 427537 (1911); *Rev. Mét.* **8**, (1911) *Extr.*, 876).

Zu S. 708, hinter Darst. (9). — 9<sup>a</sup>. Aus  $\text{WS}_3$  und  $\text{CaO}$  unter Einw. des elektrischen Stromes. Behandelt man im Acheson-Graphittiegel als Kathode (Acheson-graphit-Anode) unter Zusatz von etwas  $\text{CaF}_2$  mit 100 bis 500 bzw. 300 bis 600 Amp. bei 35 bis 45 Volt (45 Minuten), so erhält man am oberen Rand der Schmelze bzw. auf dem Boden des Tiegels Metall mit 88.29% W und 0.60 Si bzw. 98.96% W, 0.35 Si, 0.86 C. In einem gewöhnlichen Graphittiegel wurde ein Prod. erhalten mit 25.64% W, 9.08 Si, 11.62 Al, 51.26 Fe. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 321).

Zu S. 708, hinter Darst. (10). — 10<sup>a</sup>. Aus  $\text{WCl}_6$  durch C bei 1000° bis 1500°. PRING u. FIELDING (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* 1909 II, 1524). [Apparatur im Original.]

Zu S. 708, hinter Darst. (11). — 11<sup>a</sup>. Man elektrolysiert eine Lsg. von Perwolframsäure oder ihren Salzen in wss. oder organischen Lsg.-Mitteln. WOLFRAM-LAMPEN-AKT.-Ges. (*D. R.-P.* 231657 (1910); *C.-B.* 1911 I, 855). — 11<sup>b</sup>. Man elektrolysiert die Lsg. eines direkten Salzes (z. B.  $\text{WCl}_6$ ) mit einer organischen stromleitenden Fl. (z. B. Aceton). So können dauerhafte Überzüge auf Pt, Ni usw. erhalten werden. WOLFRAM-LAMPEN-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* 1911 II, 410).

Zu S. 708, hinter Darst. (12). — 12<sup>a</sup>. Durch Schmelzflußelektrolyse von Wolframsäure zwischen Elektroden aus Achesongraphit mit 150 bis 350 Amp. bei etwa 60 Volt, Tiegel Kathode. Mit 150 bis 200 Amp. wurde ein Metall mit 85.44% W (+Si), 12.15 Fe, 2.76 Al. Spuren Ca, Summe 100.35, erhalten; mit 300 bis

350 Amp. und 30 bis 60 Volt [Anordnung der Apparatur im Original] ein Prod. mit 90.49%<sub>10</sub> W und 0.88 Si, Fe, Al und Ca in Spuren (C-Best. nicht ausgeführt). Durch Elektrolyse in Kryolith-Schmelze bei etwa 1000° mit 250 Amp. und 13 bis 14 Volt [Einzelheiten im Original]. Man erhält ein ziemlich reines W als vollkommen geschm. Kügelchen bis zu 0.5 mm Durchmesser in einer homogenen grauen M. (gef. 96.34%<sub>10</sub> W, 0.61 Si, 0.74 Fe, 2.41 Al, Spuren Ca, Summe 100.10). Bei höheren Temp. (mindestens 1500°) konnten größere oder besser geschm. Metallfitter nicht erhalten werden. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 309). — 12<sup>b</sup>. Elektrolyse von Baryumwolframat, das durch Fällen einer fast neutralisierten Wolframsäure-Lsg. in NH<sub>3</sub> mit BaCl<sub>2</sub>-Lsg erhalten und bei heller Weißglut im Achesongraphittiegel geschm. ist, gibt mit 250 Amp. bei 20 Volt [Einzelheiten im Original] an der Tiegelwandung (Kathode) einen sehr dünnen metallischen Überzug und eine mit Metallpulver völlig durchsetzte Schlacke, die nach dem Pulvern mehrfach mit verd. HNO<sub>3</sub>, W. und NH<sub>3</sub> behandelt wird. Anwendung eines Cu-Ofens ist ungünstig. [Näheres im Original.] Prod. mit 89.58%<sub>10</sub> W, 0.42 Si, 4.32 Fe, 2.99 Al, 2.54 Ba, Summe 99.85. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 314). Günstig ist Zusatz von BaCl<sub>2</sub>. Erhalten wurden [wegen aller Einzelheiten vgl. das Original] Proben von folgender Zus.: 90.98 (94.45)%<sub>10</sub> W, 0.32 (0.85) Si, 3.07 (2.44) Ba, 1.99 (—) C, Summe 96.36 (97.74). WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 316).

Zu S. 709, Z. 11 v. o. — 13<sup>a</sup>. Durch Reduktion von WO<sub>3</sub> mit Ca-Dampf im Eisenschiffchen in der Leere [Apparat s. S. 1207]. Man entfernt CaO durch Behandlung mit verd. HNO<sub>3</sub>. (Bei geringer Erwärmung wird auch W angegriffen.) [Analyse weiter unten.] A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel 1907*, 17). Weder mit Ca noch mit Ceritmetallen (Mischmetall) gelingt es, brauchbares reines W aus Wolframsäure zu erhalten. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 309).

Zu S. 709, Darst. (14). — [Vgl. a. STAVENHAGEN (*Ber.* **35**, (1902) 909); KUPELWIESER (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **47**, (1899) Nr. 12); A. MARTIN (*Über die Darst. von metall. W, Dissert., München [Techn. Hochschule] 1908*, 42).] Die Prodd. aus WO<sub>3</sub> und Al enthalten ziemlich viel Al. Man erhält schlechte Ausbeuten, bessere vielleicht bei Anwendung größerer Mengen und bei Zusatz von ziemlich viel BaO<sub>2</sub>. K. METZGER (*Über Zirkon- u. Wolframlegierungen, Dissert., München [Techn. Hochsch.] 1910*, 36). Ein Gemisch von 1 Mol. CaWO<sub>4</sub> mit 2 At. Al brennt ziemlich heftig ab und gibt durch die Schlacke verstreute pommeranzenbraune kleine geschm. Metallstückchen. Befreit man von der Schlacke durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so enthält das Prod. 93.36%<sub>10</sub> W, 1.75 Si, 3.68 Al, 2.18 Ca. Summe 100.97. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 314).

Zu S. 709, hinter Darst. (14). — 14<sup>a</sup>. Durch Entzünden eines Gemenges von WO<sub>3</sub> mit Ca und Al [vgl. Cr (S. 1321)] als Flitter oder Kügelchen, die in der Schlacke verteilt sind. W. PRANDTL u. B. BLEYER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 223).

Zu S. 709, Darst. (15). — Man erhitzt eine innige Mischung von scharf getrockneter möglichst fein verteilter Wolframsäure mit recht feinem trockenem Zinkstaub im Überschuß von 30%<sub>10</sub> bis 35%<sub>10</sub> auf starke Rotglut (je höher die Temp., desto feiner körnig ist das Endprodukt). Nach 5 Minuten schon lebhafter Rk. unter Entweichung einer Zinkwolke. Man kühlt unter möglichstem Luftabschluß ab. So erhält man nie ein Metall mit weniger als 99.8%<sub>10</sub> Wolfram. WEISS mit MARTIN (*a. a. O.*, 308).

Zu S. 709, Ende des ersten Absatzes. — 17. Aus Legierungen von W mit Ag und anderen Metallen, die leichter schmelzbar und duktiler als W sind, und durch Reduktion der Schwermetallwolframate mit H erhalten werden, destilliert das Fremdmittel ab, wenn man sie als Erhitzungswiderstände in der Luftleere verwendet. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 201283 (1906)).

Zu S. 709 vor Abschnitt E. — *Entkohlung*. Durch Erhitzen in trockenem H auf 1200° bis 1300° ist ein Gehalt an C von 2.5%<sub>10</sub> auf 0.04%<sub>10</sub> zu bringen. A. LEDERER (*Engl. P.* 6936 (1909); *El. World* **55**, (1910) 819). Man setzt H<sub>2</sub>S zum Wasserstoff. VER. GLÜHLAMPEN-

u. ELEKTRIZ.-A.-G. (*Österr. P.* 36726; *Elektrotechn. u. Maschinenbau* **27**, (1909) 955). Man verwendet Phospham. ZIRKON-GLÜHLAMPENWERK DR. HOLLEFREUND & Co. (*D. R.-P.* 210326 (1906)). Man erhitzt als Widerstand elektrisch in Essigsäuredämpfen. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 200886 (1907)).

**E. Physikalische Eigenschaften.** — Zu S. 710, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Nach (13<sup>a</sup>) dunkelgraues Pulver. BURGER.

Zu S. 710, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Verbrennungswärme [des wie unten erhaltenen Metalls] zu  $WO_3$  32108 cal. auf 1 Äq. L. WEISS mit A. STIMMELMAYR (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 334).

Zu S. 710, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Erhitzt man W im elektrischen Lichtbogen und kühlt dann plötzlich ab, so wird es so spröde, daß es beim Mahlen ein äußerst feines Pulver gibt. E. RUHSTRAT (*Engl. P.* 23437 (1910); *El. World* **56**, (1910) 1311).

Zu S. 710, Ende des zweiten Absatzes. — Schmilzt man im Vakuumofen in H [Apparatur im Original] W-Pulver mit W-Elektroden unter Zuhilfenahme des magnetischen Gebläses mit etwa 120 Amp. [über Verss. mit N und  $NH_3$  statt H vgl. das Original; s. a. weiter unten], so erhält man schön weißes quecksilberglänzendes Metall. Es enthält 99.93 bzw. 99.85 bzw. 99.75% W, 0.03 bzw. 0.02 bzw. 0.05 Fe. Bruch bei abgetropftem Metall stets fein körnig, bei hängen gebliebenen Tropfen muschlig. Fein körniges Metall hat die Härte 7.5, das mit muschligem Bruch 6.5. Entsprechend der Härte ist auch die Duktilität verschieden. D.<sup>20</sup> des Metalls mit muschligem Bruch 18.71 und 18.72, des mit körnigem Bruch 18.74 und 18.72. WEISS mit STIMMELMAYR (*a. a. O.*, 330, 334). — Man kann [wie, ist nicht angegeben] ein duktiles W erhalten. Es ist stahlfarben, glänzend, zähe und kann zu den feinsten Drähten (viel unter 0.025 mm Durchmesser) ausgezogen werden. Die Zugfestigkeit beträgt bei Draht von 0.125 mm Durchmesser 33100 bis 35300 kg/qcm, bei solchem von 0.03 mm 41700 bis 45000 (bei hart gezogenem Klavierdraht von 0.075 mm im Durchschnitt 36500), nimmt also mit dem Ausziehen zu. Dasselbe gilt von dem spez. Gew. D. vor dem Ziehen 18.81, nach dem Ziehen: bei 3.75 mm 19.30, bei 0.25 mm 19.58 bis 19.64, bei 0.037 mm 19.86 bis 20.19. Die Härte hängt sehr von dem Grade der Bearbeitung und der Verunreinigung ab. C. G. FINK (*Am. Electrochem. Soc.; Met. Chem. Engng.* **8**, (1910) 341; *Chem. N.* **104**, (1911) 34).

Zu S. 710, Z. 8 des letzten Absatzes. — Spez. Wärme (Mittel aus 4 Bestl.) 0.0358 cal. WEISS mit STIMMELMAYR (*a. a. O.*, 334).

Zu S. 710, Z. 2 v. u. — Erhitzung von W-Pulver im Lichtbogen zwischen Graphitelektroden mit 300 bis 400 Amp. und 65 Volt gibt geschm. Kügelchen von 0.2 bis 0.5 mm Durchmesser, die mit einer geringen Schicht  $W_2O_5$ , die sich wohl erst beim Erkalten bildet, überzogen sind und viel C enthalten. Durch bessere Apparatur wurde oxydfreies, doch nicht von C freies Metall erhalten. Auch mit Hilfe des magnetischen Gebläses geschm. W [vgl. oben] war von schwarzbraunen Oxyden durchsetzt und oberflächlich von blauem  $W_2O_5$  bedeckt. In O-freier Atm. wurde geschm. Metall nicht erhalten, in N zwar Metall, aber mit Oxydation. WEISS mit STIMMELMAYR (*a. a. O.*, 323). Preßt man das Pulver in Stäbchen und verwendet diese als Anode eines Metall- (z. B. Hg-) Dampflichtbogens, so schm. das W und wird gereinigt. ALLGEM. ELEKTRIZ.-GES. (*D. R.-P.* 201567 (1907)). Durch Verdampfung von an der Anode befindlichem W durch einen mit geringem Kathodenfall innerhalb einer Leere arbeitenden elektrischen Strom und Kondensierung der Dämpfe gelingt es, zusammenhängende Folien von beliebiger Stärke herzustellen. M. ARNDT (*D. R.-P.* 235135 (1909); *C.-B.* **1911** II. 120).

Zu S. 710, Z. 1 v. u. — Lies  $2800^{\circ}$  statt  $8200^{\circ}$ . Der wahre F. liegt wahrscheinlich bei  $3250^{\circ}$  nach der alten Skala, bei  $3350^{\circ}$  nach der HOLDORN-VALENTINERSCHEN Skala. v. PIRANI (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 301; *C.-B.* **1910** I, 2006). [Näheres im Original.] Reines W ( $99.2\%$ ) hat den Schmp.  $2575^{\circ}$ . O. RUFF mit O. GOECKE (*Ber.* **43**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 181). Wahre Schmelztemp. wohl etwa  $2650^{\circ}$  (wenn der Gehalt an C berücksichtigt wird). O. RUFF (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 2244).  $2800^{\circ}$  bis  $2850^{\circ}$  ist festzuhalten. H. v. WARTENBERG (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 2243). Schmp. über  $3000^{\circ}$ , C. W. WÄLDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* **2**, (1906) 319);  $3080^{\circ}$  ( $\pm 20^{\circ}$ ) (bei 8 Proben). Temp.-Koeffizient zwischen  $0^{\circ}$  und  $2000^{\circ}$ :  $r = r_0 (1 + 0.0039 t + 0.0511 t^2)$ . WÄLDNER u. BURGESS (*Soc. franç. de Phys.*, 7. Juni **1907**; *L'Electricien* [2] **34**, (1907) 13).

Zu S. 711, hinter Z. 4 v. o., vor Zeile 5. — Reflexionsvermögen für Licht der Wellenlängen  $0.4$  bis  $12.0 \mu$ : W. W. COBLENTZ (*J. Franklin Inst.* **170**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1359). Selektive Strahlung im Infrarot: NYSWANDER (*Phys. Rev.* **28**, (1909) 438); W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **6**, (1910) 314). Strahlungs-Konstante  $\alpha = 6.6$  [im Mittel aus stark schwankenden Werten]. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1909) 372). Brechungsindex  $n = 2.76$ ; Absorptionskoeffizient  $nk_2 = 2.71$ ; Reflexionsvermögen  $R = 48.6\%$ . v. WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 105; *C.-B.* **1910** I, 1098).

Zu S. 711, Z. 7 v. o. — Das Funkenspektrum (an der Luft) hat im gelben und grünen Teile geringe Helligkeit und keine besonders charakteristischen Liniengruppen. Im Blau und in dem kurzwelligen Teil wächst die Helligkeit, der Reichtum an Linien und ihre Charakteristik. Von den hellsten Linien haben die größte Intensität  $\lambda = 4294.85$  ( $i = 8$ ),  $4302.29$  ( $i = 5$ ),  $4660.03$  ( $i = 4$ ),  $4680.68$  ( $i = 4$ ),  $4844.03$  ( $i = 4$ ),  $5224.85$  ( $i = 4$ ). J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] **118**, (1909) 1098). Im roten, orangefarbigem und ein Stück im grünen Bezirk wurden folgende Linien gemessen [hier werden nur die mit den Intensitäten 5 und darüber angeführt, zahlreiche andere im Original]:  $5492.58$ ,  $5503.71$ ,  $5514.94$ ,  $5632.17$ ,  $5648.60$ ,  $5660.98$ ,  $5674.65$ ,  $5688.57$ ,  $5735.33$ ,  $5805.11$ ,  $5864.88$ ,  $6292.34$ . J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] **119**, (1910) 606). Über das Spektrum von Lsgg. s. a. POLLACK (*Proc. Roy. Soc. Dublin* **1907**, 185). Ultravioletes Spektrum bei LOHSE (*Publik. Astrophys. Observ., Potsdam* Nr. **41**, 161). — Im starken magnetischen Felde werden die Linien unregelmäßig aufgelöst. P. ZEEMAN (*Arch. néerland.* **13**, (1908) 260). Von der ungeheuer großen Zahl von Triplets erfahren nur wenige durch den Zeeman-Effekt eine normale Trennung. R. JACK (*Ann. Phys.* [4] **28**, 1032; *C.-B.* **1909** I, 1536). Die Dissymmetrien sind klein. J. STROCK (*Physikal. Z.* **10**, 694; *C.-B.* **1909** II, 1629).

Zu S. 711, Z. 5 im dritten Absatz. — Ist unmagnetisch (in H im Vakuumofen mit Hilfe des magnetischen Gebläses geschm. [vgl. oben]). WEISS mit STIMMELMAYR. Thermomagnetische Eigenschaften: K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1027). — Die Thermo-EMK. gegen Cu hat einen Umkehrpunkt bei etwa  $40^{\circ}$ . Die Kurve steigt von  $-570$  Millivolt bei  $-200^{\circ}$  auf Null bei  $+40^{\circ}$  und sinkt dann auf  $-710$  bei  $+270^{\circ}$ . W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **6**, (1909) 109). Elektrischer Widerstand des duktilen W [s. S. 1398] bei  $25^{\circ}$   $6.2$  Microhm/cm für hart gezogenen Draht.  $5.0$  für ausgelassenen. Temperaturkoeffizient ( $0^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$ )  $0.0051$ . FINK.

Zu S. 711, Z. 8 des dritten Absatzes. — Ist inaktiv gegenüber verd. Säuren, besonders HCl. Geht in  $H_3PO_4$  und in sauren Natriumphosphat-Lsgg. bei höheren Temp. und bei 7 bis  $100$  Milliamp./qcm sechswertig in Lsg. Bei gegebener Stromdichte nimmt mit fallender Temp. die Entw. von O, bzw. die Passivität stetig zu, bis bei  $0^{\circ}$  nur noch wenig oder kein Metall mehr in Lsg. geht. Steigende Stromdichte wirkt wie sinkende Temp. Das geschm. W ( $100\%$  ig) scheint leichter als das gesinterte ( $98$  bis  $99\%$  ig) im passiven Zustand zu verharren. Oxalsäure und Ammoniumsulfid liefern ähnliche Ergebnisse. Au-

haltungspunkte für die B. einer schützenden Oxydschicht o. dgl. sind nicht vorhanden. Am einfachsten ist die Annahme, daß es sich hier um ein Phänomen der Rk.-Geschwindigkeit handelt. LE BLANC u. BYERS (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) *Arrhenius-Festband*, 19; *C.-B.* **1910** I, 152). — W zeigt in vielen Elektrolyten Ventilwirkung. Die kritischen Spannungen in starken Säuren sind in der Regel höher als bei Al, aber nicht so hoch wie bei Tantal. L. W. WALTER (*J. Inst. El. Eng.; El. Eng.* [2] **44**, (1909) 373).

**F. Chemisches Verhalten.** 1. *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen, gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff.* — So ergänze auf S. 711 im Abschnitt F, 1.) und füge dann an den entsprechenden Stellen ein. — Duktiles gezogenes W [S. 1398] behält seinen Glanz fast unbeschränkt lange. FINK. Kompaktes verändert sich an der Luft nur wenig, doch verblaßt der lebhafte Glanz nach einiger Zeit etwas. Beim Erhitzen oberflächliche Oxydation mit schönen Anlauffarben.  $WO_3$  entsteht auch nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf Rotglut nicht. Das Metall mit muschligem Bruch ist widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse, besonders Oxydation, als das körnige. Verbrennt beim Erhitzen in O völlig zu Wolframsäure. WEISS mit STIMMELMAYR (*a. a. O.*, 339). Das nach (13<sup>a</sup>) erhaltene verbrennt im Tiegel bei 300° bis 400°. BURGER.

Zu S. 711, Ende von Abschnitt F., 1. — H wird bis 1500° in sehr geringer Menge gelöst. A. SIEVERTS u. E. BERGNER (*Ber.* **44**, (1911) 2394; *J. Soc. Chem. Ind.* **30**, (1911) 1217).

3. *Stickstoff, Schwefel und ihre Verbindungen.* — So lies im zweiten Absatz auf S. 712. — Auf Z. 3 dieses Abschnitts füge ein. — Reagiert auf N bis 1500° nicht. SIEVERTS u. BERGNER.

Zu S. 712, Z. 5 von Abschnitt 3. — Körper der Pyridin- oder Chinolingruppe werden durch feinstes (unter Umständen schwach oxydiertes) W-Pulver schnell absorbiert, um so mehr, je niedriger die Temp. der Einw. ist. Je nach den Bedingungen der Rk. werden 6% bis 10% Pyridin oder Chinolin gebunden. Die Prodd., die zur Herst. von Glühfäden dienen, können in der Leere ohne Veränderung auf 200° erhitzt werden; bei 300° spaltet sich Pyridin in der Leere oder in H wieder ab. Beim Erhitzen in O erhält man neben  $WO_3$ :  $H_2O$ ,  $CO_2$  und Stickstoffoxyde. REGINA-BOGENLAMPENFABRIK (*D. R.-P.* 228 286 (1908); *C.-B.* **1910** II, 1728).

Zu S. 712, Ende von Abschnitt 3. —  $H_2S$  färbt bei Rotglut dunkler, verändert aber im wesentlichen nicht. WEISS mit STIMMELMAYR.

4. *Halogene.* — Zu S. 712, Ende dieses Abschnitts. — Cl gibt bei Rotglut Chlorid und Oxychlorid. Br und J greifen nur oberflächlich an. WEISS mit STIMMELMAYR.

6. *Alkalien, Alkalikarbonat und Oxydantia.* — Zu S. 712, Ende des vorletzten Absatzes. — Schm. Oxydantia ( $NaNO_3, KHSO_4, Na_2O_2$ ) greifen leicht an. FINK.

7. *Säuren.* — Zu S. 713, Z. 4 v. o. —  $HNO_3, H_2SO_4, HCl$  greifen duktiles W sehr langsam an, selbst Chromsäure; fein gezogener Draht zeigte in einem h. Gemisch von  $CrO_3$  und  $H_2SO_4$  nach 16 Stunden eine Gewichtsabnahme von 16,7330 auf 16,7329 g, in 14 Stunden von 1,3638 auf 1,3635 g. FINK. Kompaktes wird von verd.  $H_2SO_4$  nicht angegriffen, von konz. in geringem Maße zu einer bläulichen Fl. gelöst. Weder verd. noch konz. HCl wirken ein.  $HNO_3$  und Königswasser greifen bei längerem Erhitzen unter oberflächlicher Oxydation zu Wolframsäure an; das Oxyd ist durch  $NH_3$  leicht wieder entfernbar. Ein Gemenge von  $HNO_3$  und HF löst langsam zu  $WFl_6$  oder  $WOF_4$ . WEISS mit STIMMELMAYR.

Zu S. 713, Ende des ersten Absatzes. — Verhalten gegen Salicylsäure: J. H. MÜLLER (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1506; *C.-B.* **1911** II, 1337).

Auf S. 713 lies den dritten Absatz folgendermaßen:

9. *Überführung in den kolloiden Zustand. Peptisation und Pektisation.*

— Man behandelt das möglichst fein verteilte W unter mäßiger Erwärmung und gutem Rühren längere Zeit abwechselnd mit verd. Lsgg. von saurem und von alkal. oder neutralem Charakter, wäscht dazwischen vollständig mit W. oder einer andern Imbibitions-Fl. (z. B. A.) aus und fährt so fort, bis man vollständige kolloide Lsgg. erhält. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 197 379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654). [Vgl. S. 1210.] Durch Reduktion von  $WO_3$  mit KCN entsteht ein Oxy-nitrid enthaltendes Kolloid. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 199 962 (1907); *C.-B.* **1908** II, 361).

Kolloides W läßt sich durch verd. anorganische oder organische Basen oder deren Karbonate leicht peptisieren. Versetzt man kolloides in koagulierter pastenartiger Form mit  $NH_3$  oder Methylamin usw., bis sich nach öfterem Umschütteln Basizität gerade durch den Geruch oder Lackmuspapier erkennen läßt, so geht nach kurzer Zeit das gesamte Gel bei Verd. mit ausreichend viel reinem dest. W. in eine Pseudolösung über, die im auffallenden Licht tintenartig undurchsichtig aussieht, in dünner Schicht aber durchsichtig ist und beim Bestrahlen durch eine Sammellinse den Tyndalleffekt zeigt, d. h. polarisiertes Licht reflektiert. Die so gebildeten Sole gehen bei weiterer Einw. des  $NH_3$  abermals schnell in Gele über (Pektisation). Die peptisierten kolloiden Metalle haben in konz. Form ein hohes Bindevermögen für trockene Pulver, z. B. Metallpulver, das sie auch in pektisierter Form behalten (Herst. von Glühfäden). Sie können auch mit kolloidem Blei oder Bleipulver zu plastischen Massen verbunden werden (Herst. von Geschossen von hoher D. und großer Zähigkeit). H. KUŽEL (*D. R.-P.* 186 980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276).

Auf Z. 1 des vierten Absatzes auf S. 713 lies im Anfange:

10. *Wolframanalysen.* —

Zu S. 713, vor Abschnitt G. — Zus. des nach (13a) erhaltenen W nach BÜRGER:

W	97.74	98.21	97.38	98.78
Ca	0.9	0.74	Spuren	Spuren
Fe		1.03	1.18	

Das Handelsmetall ist zumeist recht rein; in deutschem W, D. 16.70, wurden gef.:

W	99.20	99.29	99.36
Al (+Fe)	0.48	0.46	0.45
C	0.43	0.32	0.50
	100.11	100.07	100.31

Sb, Mn, As waren nicht in bestimmbarer Menge vorhanden. L. WEISS mit A. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 284).

G. *Atomgewicht und Wertigkeit.* — So lies auf S. 713 statt „G. Atomgewicht“.

Zu S. 713, Z. 2 von Abschnitt G. — Auch für 1912 ist der internationale Wert des At.-Gew. 184.0.

Zu S. 714, vor Abschnitt H. — Temperaturabhängigkeit der Valenz: BILTZ (*Nachr. Götting.*, Oktober **1908**; *C.-B.* **1909** I, 487).

H. *Verwendung.* — Zu S. 714, Ende des ersten Absatzes in diesem Abschnitt. —

Geschichtlicher Überblick: WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 279). Veröffentlichungen, die zusammenfassen und auch andere Angaben enthalten: A. HAENIG (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, (1908) 177, 196, 208, 221); H. LEISER (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 665, 685, 702, 714); H. LEISER (*Wolfram, Halle 1910*); H. MENNIGKE (*Die Metallurgie des W [usw.]*, Berlin 1911).

Zum letzten Absatz auf S. 714 und zum ersten auf S. 715. — Allgemeines über Legierungen des W mit Literatur-Angaben bei L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 280). — W erhöht die Säurebeständigkeit der Cr-Fe-Legierungen, ohne die mechanischen Eigenschaften erheblich zu beeinträchtigen. PH. MONNARTZ (*Metall.* **8**, 161, 193; *C.-B.* **1911** I, 1800). — Arbeitet man aluminothermisch, z. B. mit einem Gemenge von  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$  und Al, so erhält man keine an W reiche Legierung, wohl aber, wenn man indifferenten Stoffe (wie CaO)

oder Gemenge solcher oder  $\text{CaF}_2$  zuzügt. Statt dessen kann man auch von  $\text{CaWO}_4$  ausgehen. TH. GOLDSCHMIDT (*Franz. P.* 427 774 (1911); *Rev. Mét.* 9, (1912) *Estr.*, 40). Legierung von 91% bis 88.8 Al und 8 bis 10 Co mit 0.8 bis 1.2 Wolfram. W. BORCHERS u. H. SCHIRMEISTER (*D. R.-P.* 242313 (1911); *Z. angew. Chem.* 25, (1912) 283).

Zum zweiten Absatz auf S. 715. — W ist neben Mo, besser als jedes andere bekannte Metall, außer Ta, zu Leuchtkörpern geeignet. [Näheres im Original.] W. W. GOBLENTZ (*J. Franklin Inst.* 170, 169; *C.-B.* 1910 II, 1360). Kurzer Überblick über die Entw. der Glühlampe, mit besonderer Berücksichtigung der Wolframlampe: GRAU (*Österr. Chem.-Ztg.* [2] 13, 3; *C.-B.* 1910 I, 1470). W- und andere Lampen: G. S. MERRILL (*J. Franklin Inst.* 171, 391; *C.-B.* 1911 I, 1902). Unterr. an W-Lampen: BERMINGER u. SCHUSTER (*Mitt. Technol. Gewerbeus.* [2] 19, 56; *C.-B.* 1909 II, 880). Die Temp. des Wolframfadens beträgt 1875°, des Kohlenfadens 1780°. Die spez. Leistung der Wolframlampe beträgt 0.82 Kerzen/Watt, die der Kohlenlampe 0.29. FRÉRY u. CHÉNEVEAU (*Compt. rend.* 149, (1909) 777; *C.-B.* 1910 I, 83). — Wolfram-Lampen und -Glühfäden: KUZEL (*D. R.-P.* 199962 (1907); *C.-B.* 1908 II, 361). WOLFRAM-LAMPEN-AKT.-GES. (*D. R.-P.* 200300 (1905); *C.-B.* 1908 II, 361; *D. R.-P.* 206 333 (1906), 209 349 (1908); *C.-B.* 1909 I, 1056, 1622; *D. R.-P.* 219 300 (1909), 219 403 (1906), 219 731 (1909); *C.-B.* 1910 I, 974, 975, 1076; *D. R.-P.* 231 492 (1906); *C.-B.* 1911 I, 769). LUX (*D. R.-P.* 200 938 (1905); *C.-B.* 1908 II, 553; *D. R.-P.* 210 325 (1905); *C.-B.* 1909 I, 1787; *D. R.-P.* 212 104 (1906), 212 962 (1905); *C.-B.* 1909 II, 393, 1286; *D. R.-P.* 216 903 (1905); *C.-B.* 1910 I, 215). SIEMENS u. HALSKE AKT. GES. (*D. R.-P.* 200 939 (1907), 201 283 (1906), 201 461 (1907), 201 462 (1907), 204 616 (1907); *C.-B.* 1908 II, 554, 919, 998, 1904; *D. R.-P.* 206 142 (1908); *C.-B.* 1909 I, 1056; *D. R.-P.* 211 804 (1907), 215 827 (1906); *C.-B.* 1909 II, 393, 1711; *D. R.-P.* 233 885 (1907); *C.-B.* 1911 I, 1469). GOOSENS POPE & Co. (*D. R.-P.* 207 163 (1907); *C.-B.* 1909 I, 1057); ALLGEMEINE ELEKTRIZITÄTSGESSELLSCHAFT (*D. R.-P.* 207 395 (1907); *C.-B.* 1909 I, 1229). REGINA-BOGENLAMPENFABRIK (*D. R.-P.* 228 286 (1908); *C.-B.* 1910 II, 1728). KITSÉE (*D. R.-P.* 236 710 (1910); *C.-B.* 1911 II, 320). ELEKTRISCHE GLÜHLAMPENFABRIK „WATT“ SCHARF, LÖTI u. LATZKO (*D. R.-P.* 229 364 (1909); *C.-B.* 1911 I, 181). — Verwendung der Wolframsäureglycerinester als Bindemittel für die Pasten aus fein verteilten Metallen zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen. W. MAJERT (*D. R.-P.* 223 102 (1908); *C.-B.* 1910 II, 350). Mit Hilfe von  $\text{NH}_3$  gelingt es, W in eine plastische spritzbare M. umzuwandeln. J. SCHILLING (*D. R.-P.* 236 553 (1910); *C.-B.* 1911 II, 320). Anwendung von W, das mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ -Lsg. oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in plastische oder Brei-Form übergeführt ist, zum Kitteln von Metallfadenlampen-Fäden. J. SCHILLING (*D. R.-P.* 235 618 (1910); *C.-B.* 1911 II, 173). Verbinden von Glühfäden aus W mit Stromzuleitungsdrähten oder Haltern aus Metallen. ALLGEM. ELEKTRIZ.-GES. (*D. R.-P.* 228 287 (1908); *C.-B.* 1910 II, 1640). —  $\text{WO}_2$  und  $\text{WO}_3$  sind in Bogenlichtelektroden von stärkerer Lichtwirkung als Magnetit. B. MONASCH (*Illum. Eng.*, April 1910; *El. World* 55, (1910) 1219). Bogenlichtelektrode mit Leuchtzusätzen von Molybdäten und Wolframaten. GEBRÜDER SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 216 800 (1908); *C.-B.* 1910 I, 214).

Zum dritten Absatz auf S. 715. — Hinter *Compt. rend.* 127, 106; ist einzufügen: 140, (1905) 935. — Als Anode in einer Hg-Lampe. C. LIMB (*Acad. sci.* 30. Jan. 1911; *L'Ind. et.* 20, (1911) 120). — Elektrischer Wolframwiderstandsofen. F. FISCHER u. E. TIEFEL (*Ber.* 44, 1717; *C.-B.* 1911 II, 413). Zur Herst. von Geschossen. [S. unter F., 9.] (S. 1401).] —  $\text{WO}_3$  als O-Überträger bei der Elementaranalyse im beiderseits offenen Rohr wird der ganzen Länge nach reduziert und läßt unzers. Substanz in das  $\text{CaCl}_2$ -Rohr destillieren. A. KURTENACKER (*Z. anal. Chem.* 50, 548; *C.-B.* 1911 II, 719). — Lötmittel für W und W-Legierungen aus einem leicht schmelzenden Wolfram. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 238 811 (1910); *C.-B.* 1911 II, 1188). — Anwendung von Natriumparawolframat bei der Best. von  $\text{CO}_2$  in Karbonaten und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in Nitraten durch den Gew.-Verlust. F. A. GOOCH u. S. B. KUZIRIAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 31, 497; *Z. anorg. Chem.* 71, 323; *C.-B.* 1911 II, 723). — Photographische Eigenschaften der W-Verbb.: NIEVINGLOWSKI (*Jahrb. Phot.* 1895, 24; *J. B.* 1895, 286). —  $\text{BaWO}_4$  als Anstrichfarbe. Sacc (*Les Mondes* 19, (1844) 230). —  $\text{WS}_3$  als Lötmittel zur Herst. fester und gut stromleitender Verbb. zwischen Metallfäden von Glühlampen und den Stromzuführungsdrähten, indem die Verb. durch hohe Erhitzung, z. B. durch den elektrischen Funken, in reines Metall zerlegt wird. C. H. WEBER (*D. R.-P.* 231 330 (1910); *C.-B.* 1911 I, 697).

**J. Analytisches.** I. Als Reagens. — Zum letzten Absatz auf S. 715. — Mit Phenolen und Alkaloiden gibt  $\text{K}_2\text{WO}_2\text{F}_4$  Färbungen, von denen die tief blaue mit  $\alpha$ -Naphthol sehr empfindlich ist. Setzt man es fest zu der Lsg. einer kleinen Menge der folgenden Verbb. in 8 bis 10 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (auf glasiertem Porzellan), so wird Codein hellbraun, beim Stehen eine Spur purpurfarben: Morphin graubraun, später

purpurfarben, durch W. gefällt;  $\beta$ -Naphтол braun, später dunkelblau; Pyrogallol tiefrot bis braun bis schmutzigblau; Salicylsäure rötlichgelb; Cinchonidin beim Stehen schwach purpurfarben; Apomorphin purpurfarben bis braun bis grün und blau; Narscin schmutzig dunkelgrün; Berberin dunkelbraun bis grün; Narcotin hellbraun bis grün. Strychnin, Chinidin und Atropin werden nicht gefärbt. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 196). — 3%ige Phosphorwolframsäure ruft in alkoh. Luciferescinslg. schwache Opaleszenz hervor. F. A. MC DERMOTT (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 410; *C.-B.* **1911** I, 1143). — Silicowolframsäure zur Best. der Chinaalkaloide: M. JAVILLIER u. B. GÉRITHAULT (*Bull. sci. pharmacol.* **18**, 93; *C.-B.* **1911** I, 1065).

II. *Nachweis*. — Zum ersten Absatz auf S. 716. — Dioxymaleinsäure gibt mit  $WO_3$  eine braune, schnell blau werdende Färbung. H. J. HORSTMAN FENTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *J. Chem. Soc.* **93**, 1064; *C.-B.* **1908** II, 497). — Nachweis kleiner Mengen  $WO_3$  in Molybdänsäure. L. WÖHLER u. W. ENGELS (*Kolloidchem. Beihefte* **1**, 454; *C.-B.* **1910** II, 1195).

III. *Gewichtsanalytische Bestimmung*. — Zum zweiten Absatz auf S. 716. — Die völlige Fällung von Wolframsäure nach dem Benzidin-Verfahren kann durch Ggw. von Cr-Verbb. verhindert werden. G. v. KNORRE (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 406). — Best. durch Anwendung des  $(Cl-SCl_2)$ -Gemisches. BOURION (*Compt. rend.* **146**, 1102; *C.-B.* **1908** II, 201). — In Borwolframat. COPAUX u. BOITEAUX (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 217; *C.-B.* **1909** I, 1351). — Im käuflichen Natriumwolframat. TSCHELKIN (*Ber.* **42**, 1302; *C.-B.* **1909** I, 1607).

IV. *Maßanalytische Bestimmung*. — Zum dritten Absatz auf S. 716. — E. KNECHT u. E. HIBBERT (*Analyst* **36**, 96; *C.-B.* **1911** I, 1323). — B. MELIVANI (*Bull. soc. chim. Belg.* **25**, 41; *Bull. soc. chim.* [4] **9**, 122; *C.-B.* **1911** I, 757).

V. *Trennung*. — Zum vierten Absatz auf S. 716. — Qualitative und quantitative Trennung des W im Gange der Analyse der Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

Von Chrom. — VON KNORRE (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *St. u. Eisen* **28**, 984; *C.-B.* **1908** II, 829).

Von Silicium. — DEFAGQZ (*Compt. rend.* **146**, 1319; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 892; *C.-B.* **1908** II, 445, 1380). — NICOLARDOT (*Compt. rend.* **147**, 795; *C.-B.* **1908** II, 2037). — F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, 547; **21**, 49; *C.-B.* **1910** II, 1360).

VI. *Bestimmung des Wolframs in wolframhaltigen Legierungen und Erzen*. — Zum letzten Absatz auf S. 717 und zum ersten auf S. 718. — SVENSSON (*St. u. Eisen* **28**, 853; *C.-B.* **1908** II, 727). — HINRICHSSEN u. WOLTER (*Z. anorg. Chem.* **59**, 183; *C.-B.* **1908** II, 728). — VON KNORRE (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *St. u. Eisen* **28**, 984; *C.-B.* **1908** II, 829). — LEHALLEUR (*Monit. scient.* [4] **23** 1, 263; *C.-B.* **1909** I, 1505). — ZINBERG (*St. u. Eisen* **28**, (1908) 1819; *C.-B.* **1909** I, 318). — BARTONEG (*Österr. Chem. Ztg.* [2] **12**, 114; *C.-B.* **1909** I, 2017). — HINRICHSSEN u. DIECKMANN (*St. u. Eisen* **29**, 1276; *Mitt. Materialpr.-Amt* **28**, 229; *C.-B.* **1909** II, 2039; **1910** II, 596). — WOLTER (*Chem. Ztg.* **34**, 2; *C.-B.* **1910** I, 1056). — Bewertung von Wolframzerzen. A. RZEHULKA (*Z. angew. Chem.* **24**, 444; *C.-B.* **1911** I, 1881). — Wolframit. L. WEISS mit A. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 286. — Konzentrate. H. W. HUTCHIN (*Analyst* **36**, 398; *C.-B.* **1911** II, 989).

VII. *Verschiedenes*. — Zum zweiten Absatz auf S. 718. — Best. des S im Wolfram. TRAUTMANN (*Z. anal. Chem.* **49**, 360; *C.-B.* **1910** I, 1989). — Best. des C im Wolfram. M. DENNSTEDT u. TH. KLÜNDER (*Chem. Ztg.* **34**, 485; *C.-B.* **1910** II, 41). — Allgemeines über die Analyse des Wolframs. WEISS mit MARTIN.

## Wolfram und Sauerstoff.

A. *Niedere Wolframoxyde*. — Zu S. 719, Z. 3 v. o. — Bei den Temp. des Lichtbogens scheinen die niederen Oxyde des W beständiger zu sein als Wolframtrioxyd. L. WEISS mit A. STIMMELMAYR (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 327). [S. a. bei Wolframsäure und den Wolframaten.]

**B. WO<sub>2</sub>. Wolframbdioxid.** — Zum zweiten Absatz auf S. 719, Darst. (2). — Durch Reduktion von WO<sub>3</sub> mit C nicht einheitlich. Man verwendet fl. organische Substanzen, besonders aliphatische OH-Verbb., und nimmt am besten 1 bis 2 T. Glycerin oder Äthylenglycol auf ungefähr 10 T. WO<sub>3</sub>. Möglichst innige Mischung wird dadurch erzielt, daß man dem Glycerin u. dgl. W. oder eine ähnliche lösende Fl. zusetzt. Man trocknet bei mäßiger Wärme und erhitzt dann in einem feuerfesten, völlig luftdicht abschließbaren Gefäß längere Zeit auf helle Rotglut. Die Substanzen müssen völlig alkalifrei sein. WESTINGHOUSE METAL FILAMENT LAMP CO. LTD. (*D. R.-P.* 199107 (1906); *C.-B.* 1908 II, 118).

**C. Zwischen WO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> liegende Oxyde.** — Zu S. 721, Ende des ersten Absatzes. — Durch blaues Oxyd (W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) wird Ameisensäure oberhalb 170° katalytisch in CO und H<sub>2</sub>O gespalten. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* 152, 1212; *C.-B.* 1911 II, 16).

**D. WO<sub>3</sub>. Wolframtrioxyd.** a) *Wasserfrei.* β) *Darstellung.* — Zu S. 722, Z. 1 im dritten Absatz. — Zur Darst. aus Wolframmineralien vgl. S. 1395.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zum letzten Absatz auf S. 722 und zum ersten auf S. 723. — Tribolumineszenz: KARL (*Compt. rend.* 146, 1104; *C.-B.* 1908 II, 217). — Elektromotorische Kräfte der Thermostrome in gepulverter Wolframsäure: LJEFF (*J. russ. phys. Ges.* 40, 220; *C.-B.* 1908 II, 1407).

δ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Am Licht und beim Erhitzen.* — Zu S. 723, Ende von Abschnitt 2, 1). — Beständig bei mäßiger Rotglut, merklich flüchtig bei Hellrotglut; 500 mg WO<sub>3</sub> verlieren 3 mg in 5 Min. vor dem Wasserstrahlgebläse. H. COPAUX (*Bull. soc. franç. minér.* 29, (1906) 83).

2. *Verhalten gegen Reduktionsmittel.* — Zu S. 723, Ende des vorletzten Absatzes. — Vgl. a. bei b, α<sup>9</sup>) [S. 1405], c, α<sup>4</sup>) [S. 734] und c, α<sup>5</sup>) [S. 1408].

4. *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — Zu S. 724, Z. 1 des zweiten Absatzes. — HF1 greift kaum an. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 33, 1504; *C.-B.* 1911 II, 1306). Abrauchen mit HF1 und HCl verflüchtigt nicht. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate. Dissert., Bern* 1904, 52).

Zu S. 724, hinter Z. 2 des zweiten Absatzes. — Eine Lsg. von Cl in CCl<sub>4</sub> bildet bei 240° WOCl<sub>4</sub>, bei 280° WCl<sub>6</sub>. Ist Cl nicht zugegen, so findet bei 240° keine Rk. statt, bei 280° wird gleichfalls WCl<sub>6</sub> gebildet. A. MICHAEL u. A. MURPHY (*Am. Chem. J.* 44, 365; *C.-B.* 1910 II, 1865). — Im HCl-Strom über 500° flüchtig. COPAUX. — Cl, das Dämpfe von SCl<sub>2</sub> mit sich führt, wandelt bei allmählichem Erhitzen von 150° auf 280° (bei 0.5 g WO<sub>3</sub> in 1½ Stunden) völlig in WOCl<sub>4</sub> und WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> um. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] 21, (1910) 88). S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildet beim Überleiten in der Hitze flüchtiges Wolframoxychlorid. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1244). S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> allein oder im Gemenge mit trockenem HCl führt bei 230° bis 250° in WOCl<sub>4</sub> und WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht in WCl<sub>6</sub> über. F. BOURION (*a. a. O.*, 58). — SOCl<sub>2</sub> greift schon bei 150° an. Durch Erhöhung der Temp. wird die Rk. beschleunigt. Es bilden sich WOCl<sub>4</sub> (bei niedrigeren Temp. vorwiegend) und WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (bei höheren Temp. vorherrschend). WCl<sub>6</sub> entsteht bei überschüssigem SOCl<sub>2</sub> nicht. G. DARZENS u. F. BOURION (*Compt. rend.* 153, (1911) 271).

Zu S. 724, Z. 13 des zweiten Absatzes. — CCl<sub>4</sub>-Dämpfe bilden bei 560° Oxychlorid. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* 150, 175; *C.-B.* 1910 I, 989).

b) *Wasserhaltig.* a) *Gewöhnliche Wolframtrioxydhydrate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 725 ein:

$\alpha^0$ ) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt.* — Man trägt h. nicht zu konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (käufl. Salz fünf- bis sechsmal umkrist.) in einen großen Überschuß von h.  $\text{HCl}$  ein, der etwas  $\text{HNO}_3$  zugesetzt ist, erhält noch einige Zeit (unter Einblasen von Wasserdampf zur Verhütung des Stollens) im Kochen und wäscht durch Dekantieren mit W., wobei man zu Schluß das Absetzen durch Einleiten eines elektrischen Stromes von 300 Amp./qm Anodendichte [Prinzip von W. SPRING (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 485)] begünstigt. J. ELTZBACHER (*Beiträge z. Elektrochem. der Wolframate, Dissert., Berlin 1899*, 10). Man führt (um von Mo zu befreien)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (puriss. des Handels) durch  $\text{HCl}$  in das Parasalz über, läßt siebenmal kristallisieren (wobei eine braune blumenkohlartige M. in der Mutterlauge bleibt), stellt unter Verwendung einer Schüttelmaschine eine k. gesättigte Lsg. her, krist. fraktioniert (wobei 4.5 g Rückstand bei 5.7 kg Ausgangsmaterial bleiben), löst die vier gleichartigen Anschüsse von  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  (2.1 kg) zusammen in mäßig w. W., setzt mit  $\text{BaCl}_2$  (1.2 kg) um, wäscht mit W. (130 l), bis kein Na mehr nachzuweisen ist und sich das Baryumwolframat nicht mehr absetzt, salzt es durch  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  aus, zers. in kleinen Anteilen durch Königswasser unter Einleiten von Wasserdampf (um Stoßen zu vermeiden) und wäscht das orangefarbene Prod. mit sd. W. (100 l) frei von Ba und Na (wobei zu Schluß, wenn das Hydrat kolloid zu werden beginnt,  $\text{HCl}$  zugesetzt wird). Die so gereinigte Wolframsäure enthält noch unzers. Ba-Salz und Spuren von Mo, Fe, Mn und Kieselsäure. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern 1904*, 10).

[Verhalten gegen Reduktionsmittel s. S. 723]. Elektrolysiert man die Lsg., die durch Kochen von frisch gefällter in W. suspendierter Wolframsäure mit  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. erhalten ist, mit Diaphragma, so bildet sich, während die Kathodenfl. farblos bleibt, auf der Kathode ein dunkelblauer samtartiger dünner Überzug. Zur quantitativen Unters. genügende Mengen konnten nicht erhalten werden. Eine Lsg. von Wolframsäure in Oxalsäure gibt den Nd. nicht. Der Nd. liefert beim Glühen an der Luft  $\text{WO}_3$ . Er ist unl. in Säuren, spurenweise l. in Alkalihydroxyden. ELTZBACHER (*Dissert.*, 38). — Frisch gefällte Wolframsäure ist ll. in  $\text{H}_2\text{O}_2$ . [Näheres bei Perwolframsäure, S. 1409]. Getrocknete ist nur teilweise l., geglühte nicht. B. KELLNER (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin 1909*). — Käufl. Wolframsäure enthält 1.35%  $\text{SiO}_2$ , 0.13  $\text{MoO}_3$ , Spuren von V, Fe, Mn und Na. Die Verunreinigungen lassen sich selbst durch Umkristallisieren aus  $\text{NH}_3$  nicht entfernen. A. PINAGEL (*Dissert.*, 8).

$\gamma$ ) *Metawolframsäure.*  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 727 im zweiten Absatz und füge dann an:

$\gamma^1$ ) *Allgemein gültige Angaben.* — SCHEIBLER gibt  $x = 8$  Mgl. SOBOLLEFF  $x = 9$  an. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 247; *C.-B.* **1911** I, 868) haben wiederholt neben  $x = 8$  auch  $x = 6$  [s. unten] gef. COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338) gibt die Formel  $3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ . [S. dagegen unten.] — [Nun folgen die Angaben bis zum Ende des ersten Absatzes auf S. 729]. — Reine Metawolframsäure ist unl. in Ae. Es bilden sich beim Ansäuern der Salz-Lsgg. und Ausäthern drei ölige Schichten, die z. T. Metawolframsäure mit Ae. enthalten. [Analysen im Original.] Metawolframsäure verhält sich in W. nach der Gefrierpunktserniedrigung als normaler Elektrolyt und reagiert als zweibasische Säure; in abs. alkoh. Lsg. zeigt sie die Eigenschaften kolloider Stoffe, ruft keine Siedepunkterhöhung hervor und bildet bei Umsetzung des Ag-Salzes mit Äthylbromid und Benzylbromid anscheinend Alkoholsole. Metawolframsäureester sind nicht darstellbar. ROSENHEIM u. KOHN. — [Nun folgt der zweite und dritte Absatz auf S. 729]. — Die Formel  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  muß sicher verdoppelt werden, weil Salze wie  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SWO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 16\text{WO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  existieren. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 78). Die Auffassung der Metawolframsäure als  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_{12}\text{W}_{24}\text{O}_{78}$  von COPAUX läßt sich nicht bestätigen. Sie ist eine Aquoverb.; das komplexe Anion enthält wahrscheinlich

3 Mol. Konstitutions-W., sodaß zu formulieren ist:  $\text{H}_2[\text{WO}(\text{WO}_4)_3]_3, \text{aq}$  (vgl. a. FRIEDHEIM (*Dissert., Freiburg 1881*)). ROSENHEIM u. KOHN. [Hierzu auch das Übrige von S. 727 bis S. 729.]

1<sup>2</sup>) *Besondere Angaben über die Hydrate.* — [Vgl. a. S. 727 u. 728.] — 1.  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Bleibt beim Erhitzen bis  $50^\circ$  unzers. Verliert bei  $50^\circ$  2.9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $70^\circ$  3.5, bei  $100^\circ$  4.6, bei  $150^\circ$  5.2. ROSENHEIM u. KOHN (*a. a. O.*, 255).

		ROSENHEIM u. KOHN		
$\text{WO}_3$	88.05	88.47	88.60	88.19
$\text{H}_2\text{O}$	11.95	11.53	11.40	11.81
$4\text{WO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00	100.00	100.00

2.  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Dargestellt nach SOBOLEFF [S. 727 unter (2)]. — Bleibt beim Erhitzen bis  $50^\circ$  unzers. Verliert bei  $50^\circ$  4.8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $70^\circ$  5.2, bei  $100^\circ$  6.0, bei  $150^\circ$  7.0. ROSENHEIM u. KOHN (*a. a. O.*, 253 u. 255).

		ROSENHEIM u. KOHN		
$\text{WO}_3$	85.13	85.11	84.96	85.23
$\text{H}_2\text{O}$	14.87	14.93	15.06	15.14
$4\text{WO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.04	100.02	100.37

3.  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}, 9\text{H}_2\text{O}$ . — [S. S. 727 und 728.]

4.  $3\text{H}_2\text{O}, 24\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}, 48\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Zers. des Bleimetawolframats mit  $\text{H}_2\text{S}$ . — Hexagonal.  $a:c = 1:2.552$ . Rhomboeder mit Basis;  $(0001):(01\bar{1}2) = 55^\circ 50'$ ;  $(01\bar{1}2):(1\bar{1}02) = 91^\circ 45'$ . Optisch einachsig negativ. Isomorph mit  $2(\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}), 24\text{WO}_3, 4\text{H}_2\text{O}, 48\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. 15.49 (15.52) %  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 15.56). COPAUX.

e) *Kolloide Wolframsäure.* — Zu S. 730, Ende von Darst. (1) im zweiten Absatz. — Bei Zusatz eines Überschusses von  $\text{HCl}$  zu einer Lsg. von Natriumwolframat erhält man einen weißen gallertartigen Nd. von Wolframsäuregel, das sich um so langsamer bildet und um so voluminöser ist, je mehr verd. Lsgg. angewendet werden. Beim Dekantieren mit W. setzt sich der Nd. zunächst ab und verteilt sich dann (bei mehr W.) immer mehr unter B. eines gelben trüben Sols, welches das Kolloid nur sehr langsam in dichten Blättchen von seidenartigem Glanz absetzt. A. LOTTERMOSE (Van *Bemmelen-Festschrift*, 152; *C.-B.* 1911 I, 1111). Aus Natriumwolframat-Lsgg. wird durch  $\text{HCl}$  lichtempfindliche kolloide Wolframsäure erhalten. Sie geht mit der Zeit nach dem Gesetz der Rkk. erster Ordnung in eine nicht empfindliche Modifikation über, die durch Erwärmen in die lichtempfindliche zurückverwandelt werden kann. Beide Modifikationen absorbieren im ultravioletten Teil des Spektrums; bei der lichtempfindlichen ist der absorbierte Teil länger. Die lichtempfindliche Modifikation wird am Lichte bei Ggw. von etwas überschüssiger  $\text{HCl}$  und einiger organischen Verbb. zu blauen niederen Oxyden reduziert. A. WASSILJEWA (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 199).

Zu S. 730, Ende des zweiten Absatzes. — 3. Man löst  $\text{WOC}_l$  in wasserfreiem Ae. (5 g in 25 ccm), fügt das gleiche Vol. abs. A. hinzu, gießt durch ein trocknes Filter und verd. auf 100 oder 250 ccm mit abs. A. Bei hinreichender Verd. erhält man beim Zufügen von W. Lsgg., die das typische Verhalten von Hydrosolen der Wolframsäure zeigen. Ist die alkoh. Lsg. nicht genügend verd., so entsteht auch bei tropfenweisem Zusatz von W. (bzw. umgekehrt) ein flockiger bläulichweißer Nd. von Wolframtrioxydhydrat, der beim Auswaschen mit W. durch das Filter geht und dabei ebenfalls eine typische kolloide Lsg. gibt. Der „semikolloide“ Charakter der Graham'schen Wolframsäure ist wahrscheinlich durch einen relativ hohen Gehalt an stabilisierenden Ionen bedingt. A. MÜLLER (*Van Bemmelen-Festschrift*. 416; *Z. Chem. Ind. Koll.* 8, 93; *C.-B.* 1911 I, 1043). — 4. Wolframsäure gibt mit Gelatine erst bei Ggw. von etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine Ausflockung, die sich in einem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Überschuß wieder löst. [S. a. bei kolloider Molybdän-

säure]. L. WÖHLER u. W. ENGELS (*Kolloidchem. Beih.* **1**, 454; *C.-B.* **1910** II, 1195).

Zu S. 730, Z. 3 v. u. — Löslichkeit mehr als 60<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. DUCLAUX (*Compt. rend.* **148**, 295; *C.-B.* **1909** I, 1302). Bei der verd. kolloiden wss. Lsg. ist die Viskosität gewöhnlich eine lineare Funktion der Konz. C. E. FAWSITT (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 121; *J. Chem. Soc.* **93**, 1004; *C.-B.* **1908** II, 400). Osmotische Beobachtung: BILTZ u. VEGESACK (*Wallach-Festschrift*, 152; *C.-B.* **1909** II, 1518).

c) *Verbindungen. Allgemeines.* — So lies auf S. 730, Z. 2 v. u.

α) *Verbindungen mit Basen. Wolframate.* α<sup>1</sup>) *Allgemeines.* — Zu S. 731, Ende des zweiten Absatzes. — Nach den Leitfähigkeiten der Na-Salze erscheint die Wolframsäure im Metasal einbasisch, im Paraszal dreibasisch, im normalen Salz fünfbasisch. Nach den Überführungszahlen tritt bei den Meta- und Paraszalen vermutlich eine andere Spaltung wie in Na<sub>2</sub> und W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> bzw. Na<sub>10</sub> und W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> ein. ELTZBACHER (*Dissert.*, 50, 48).

α<sup>2</sup>) *Metawolframate.* — Zu S. 731, Z. 16 v. u. — Die charakteristische außerordentliche Löslichkeit zeigen die Metawolframate aller Metalle, deren At.-Gew. nicht höher als das des Cd (112) ist, gleichgültig, welches Hydrat vorliegt. L. bei niedriger Temp. in <sup>1</sup>/<sub>10</sub> bis <sup>3</sup>/<sub>10</sub> T. W.; die Löslichkeit wächst für viele so stark mit der Temp., daß man bei 30° bis 35° nur noch gummiartige unkristallisierbare Massen enthält. Steigt das At.-Gew. des Metalls über das des Cd, so nimmt die Löslichkeit der Metawolframate schnell ab; die des Ba-Salzes ist sechzigmal kleiner als die des Cd-Salzes, noch geringer beim Rb-Salz, fast Null bei den Salzen des Ag, und Pb, Null bei denen des Hg und Thalliums. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 65).

Zu S. 731, Z. 9 v. u. — Man darf die Lsg. nicht eher filtrieren, als bis sie zur Kristallisation konzentriert und abgekühlt ist, denn die Metawolframate lösen ein wenig BaSO<sub>4</sub>, das beim Eindunsten sich abscheidet, in der dichten Fl. suspendiert bleibt und die Kristalle trübe macht. Die Filtration der sirupösen Fl. dauert sehr lange. WYROUBOFF.

Zu S. 731, Z. 7 v. u. — Die wl. Salze des Rb und des Ba werden durch Abkühlen ihrer Lsgg. erhalten. Die Lsgg. aller andern Metawolframate werden erst auf dem Wasserbade konzentriert, dann über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei möglichst niedriger Temp. verdunstet. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 67).

Zu S. 731, Z. 5 v. u. — Die Kristallformen sind sehr verschieden; die Salze der Metalle (wie Sr und Ba, Ni und Co), deren sonstige Salze isomorph sind, weisen große Verschiedenheiten in der Form und im Hydratwasser auf. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 64).

Zu S. 732, Ende des ersten Absatzes. — Die Blaufärbung wird durch KMnO<sub>4</sub> und durch K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sofort vernichtet. Der sie hervorrufoende Stoff ließ sich nicht isolieren. Auch bei der Elektrolyse der Lsg. von Na<sub>2</sub>O.4WO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O mit Diaphragma [vgl. a. unter α<sup>3</sup>) und α<sup>2</sup>)] wird die Fl. blau; bei längerem Stromdurchgange braun. Festes Suboxyd wurde nicht abgeschieden. An der Anode veränderte sich der Elektrolyt nicht. Ohne Diaphragma ist die Reduktion schwächer; quantitative Änderung des Elektrolyten läßt sich trotz der Violettblaufärbung nicht nachweisen. ELTZBACHER (*Dissert.*, 36, 28). — Die Metawolframate besitzen folgende allgemeine Eigenschaften der komplexen Wolframate: 1. Sie leiten sich von einer l. in konz. Lsg. freilich sehr unbeständigen, aber immerhin kristallisierbaren Säure ab. 2. Sie sind im allgemeinen selbst ll., geben sehr schwere gesättigte Lsgg. und bilden oft prächtige Kristalle. 3. Wird ihre konz. Lsg. mit überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Ae. behandelt, so nimmt letzterer die freie Säure als dicke ölige Fl. auf, die sich von der übrigen Fl. trennt. 4. Sie fixieren leicht Nitrate zu eigenartigen Verb., wie (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O.4WO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O. 5. Sie fällen die Alkaloide. COPAUX (*Compt. rend.* **148**, 633; *C.-B.* **1909** I, 1311).

*Konstitution der Metawolframate.* — Mit der Formel M<sub>2</sub>[WO(WO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], aq. stimmt der Verlauf der Entwässerung von BaO.4WO<sub>3</sub>.9.5H<sub>2</sub>O nicht überein, beständig vielmehr die

Formel  $6(\text{BaO}, 4\text{WO}_3, 0.5\text{H}_2\text{O})$ , die sich aus der allgemeinen Formel für die Metawolframate  $3\text{H}_2\text{O}, 6\text{MO}_2, 24\text{WO}_3, \text{aq.}$  ergibt [vgl. b,  $\delta$ , 3.] (S. 1406)]. Diese bzw. die Formel der Metawolframsäure als  $3\text{H}_2\text{O}, 24\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}, 48\text{H}_2\text{O}$  wird gestützt durch die Isomorphie von Baryummetawolframat mit  $5\text{BaO}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 54\text{H}_2\text{O}$  und von Kaliummetawolframat mit  $4\text{K}_2\text{O}, \text{Si}_2\text{O}_4, 24\text{WO}_3, 36\text{H}_2\text{O}$  und  $5\text{K}_2\text{O}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 36\text{H}_2\text{O}$  bzw. der Metawolframsäure mit  $3\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3, 48\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{H}_2\text{O}, \text{Si}_2\text{O}_4, 24\text{WO}_3, 48\text{H}_2\text{O}$ . H. COPAUX (*Z. anorg. Chem.* **70**, 297; *C.-B.* **1911 I**, 1543). Die Metawolframate haben auf die einfache Formel  $\text{R}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  mindestens 1 Mol., sehr wahrscheinlich 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Konstitutionswasser gebunden (während COPAUX  $\frac{1}{2}$  Mol. ber.); auf die Formel  $\text{H}_3\text{W}_4\text{O}_7$  enthalten sie wahrscheinlich einen Minimalgehalt von 3 Mol. Konstitutions-W. Die Formeln, die COPAUX auf Grund von Isomorphien der Metawolframate mit andern Heteropolysalzen aufstellt, sind nicht analog, sondern nur in der Schreibweise ähnlich; sie entsprechen den chemisch-physikalischen Messungen und der richtigen Basizität der Heteropolysäuren nicht. Von den zwei von COPAUX beschriebenen Reihen von Wolframsäureboraten leitet sich die eine von einer Säure der Zus.  $5\text{H}_2\text{O}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 61\text{H}_2\text{O}$  ab. Vom Standpunkt der MIOLATISCHEN Hypothese gehören diese Verb. zu den Grenztypen als Derivate eines hypothetischen Komplexes  $[\text{BO}_6]\text{IX}$ , und die freie 12-Wolframborsäure müßte neunbasisch sein, mit der Formel  $\text{H}_9[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  (als Analoges des Hydrats der 12-Wolframsäurephosphorsäure  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ). Die nach COPAUX von einer Säure  $6\text{H}_2\text{O}, 28\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 56\text{H}_2\text{O}$  abgeleitete Reihe wäre für die MIOLATISCHE Hypothese von großer Bedeutung, weil sie mehr Wolframsäure enthielte als den Grenztypen zukäme. Höchst wahrscheinlich sind jedoch diese Verb. ebenfalls 12-Wolframsäureborate, da die Analyse der freien Säure ebensogut auf die Formel  $\text{H}_9[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  stimmt, wonach dieses Hydrat analog dem 22-Hydrat der 12-Wolframsäurekieselsäure,  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , ist. Die Resultate von COPAUX widersprechen also nicht der MIOLATISCHEN Hypothese, sondern enthalten im Gegenteil neue Beweise für ihren Wert in der Anwendung auf die Heteropolysäuren. A. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **70**, 418; *C.-B.* **1911 II**, 192).

$\alpha^3$ ) *Saure Wolframate.* — Zu S. 732, Ende des zweiten Absatzes. — Bei der Elektrolyse mit Diaphragma verhält sich die Lsg. des  $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$  wie die angesäuerte des  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [s. unter  $\alpha^5$ ) (unten)]. Die Blaufärbung an der Kathode verstärkt sich mit der Dauer des Stromdurchganges. An der Anode entsteht Metawolframat. Elektrolyse ohne Diaphragma gibt eine schwache unbeständige Reduktion. ELTZBACHER (*Dissert.*, 36, 27).

$\alpha^4$ ) *Normale und saure Wolframate.* — Zu S. 733, Z. 1 des letzten Absatzes. — Die Alkalisalze werden allgemein durch Schmelzen einer W-Verb. mit Alkalikarbonaten erhalten. Einige erfahren beim andauernden Kochen mit W. verschiedene Umwandlungen. DEFACQZ (*Compt. rend.* **123**, (1896) 306).

Zu S. 734, Z. 25 v. o. — m-Nitrobenzoesäure fällt Ammoniumwolframat-Lsg. nicht. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). Benzidinchlorhydrat fällt in k. Lsg. Wolframate (z. B. Natriumparawolframat) quantitativ. G. VON KNORRE (*Ber.* **38**, (1905) 783).  $\alpha$ -Naphthylamin fällt, bei einigem Stehen quantitativ. M. TSCILIKIN (*Ber.* **42**, (1909) 1302). [Formeln der Ndd. mit Benzidin und  $\alpha$ -Naphthylamin im Original.] Die inaktiven Alkaliwolframate können das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe erhöhen. GERNEZ (*Compt. rend.* **104**, (1887) 783).

$\alpha^5$ ) *Normale Wolframate.* — Zu S. 734, Z. 5 bis 7 im letzten Absatz. — In der mit  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  angesäuerten Lsg. von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  geht die elektrolytische Reduktion über Blau-, dann Braunfärbung bis zur Abscheidung eines festen Suboxyds; bei Ggw. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nur bis zur Blaufärbung. ELTZBACHER (*Dissert.*, 38). Elektrolyse ohne Diaphragma gibt nur bei höher Stromdichte (an der Anode 820, an der Kathode 8200 Amp./qm) Oxydation, die aber analytisch nicht nachzuweisen ist. ELTZBACHER (*Dissert.*, 22). Elektrolyse mit Diaphragma erzeugt (aber auch bei achttägiger Dauer nicht quantitativ) Parawolframat an der Anode. ELTZBACHER (*Dissert.*, 31). Die Elektrolyse von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lsg., die mit Essigsäure gekocht ist, gibt vorübergehende Blaufärbung an der Kathode. E. F. SMITH (*Ber.* **13**, (1880) 753). Die Blaufärbung bleibt bestehen und wird intensiver, wenn man 30%ig.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lsg., die mit dem gleichen Vol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versetzt ist, mit

Diaphragma durch 200 Amp./qm elektrolysiert. An der Anode bildet sich Wolframsäure. Bei Ggw. anderer Säuren ist die Färbung unbeständig. So nach Neutralisation mit  $\text{HNO}_3$  und Zugabe von 2 cem Überschuß ( $1\text{HNO}_3 : 5\text{H}_2\text{O}$ ) und bei Ggw. von  $\text{HCl}$ ; die Menge des  $\text{WO}_3$  ist größer als bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Essigsäure verhält sich ebenso; nur entsteht an der Anode Metawolframat. Dasselbe ist bei Ggw. von Oxalsäure der Fall. Bei Elektrolyse der angesäuerten Lsg. mit  $\text{Hg}$ -Kathode verschwindet die Blaufärbung nicht, geht aber auch nicht in Braun über. ELTZBACHER (*Dissert.*, 33).

Zu S. 734, Z. 3 v. u. —  $\text{Cl}$ , das  $\text{SCl}_2$ -Dampf mit sich führt, vertreibt bei  $180^\circ$  bis  $450^\circ$  W völlig. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] 21, (1910) 97).

**E. Perwolframsäuren.** — Zu S. 735, Ende des fünften Absatzes. — Perwolframat entsteht bei der Elektrolyse von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lsg. auch bei hoher Anodenstromdichte nicht. ELTZBACHER (*Dissert.*, 32).

Zu S. 735, Z. 5 bis 4 v. u. — Potential (1 g-Aeq. (bezogen auf aktiven O) von Natriumperwolframat in 101 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gemessen gegen die Elektrode  $\text{Hg} : \text{Hg}_2\text{SO}_4 : \text{n. H}_2\text{SO}_4$ ) nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	-0.891	-0.894	-0.970
„ 4 Stunden	-0.881	-0.886	-0.952
„ 15 Stunden	-0.865	-0.865	-0.947

Komplexbildung mit aktiven organischen Substanzen: A. MAZZUCHELLI u. MC BORGHE (*Gazz. chim. ital.* 40, (1910) II, 241; C.-B. 1911 I, 796).

Auf S. 736 ist vor „Wolfram und Stickstoff“ einzufügen:

$2\text{WO}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{HWO}_4 + \text{H}_2\text{O}[?]$ . — Frisch gefällte Wolframsäure löst sich mit orangegelber Farbe in  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die Lsg., die bei Überschuss an  $\text{H}_2\text{O}_2$  ohne Zers. auf  $100^\circ$  erhitzt werden kann, trocknet im Exsikkator bei gewöhnlicher Temp. zu einer amorphen glasartigen, in W. l. M. ein, die wahrscheinlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält und bei  $24^\circ$  in kleine Teile zerspringt. — Kristallinisch. Zers. sich schon bei  $35^\circ$  bis  $40^\circ$ . L. in W. unter Entw. von O. Die wss. Lsg. zers. sich in der Hitze; ist durch A. und Ae. nicht fällbar; reagiert schwach sauer; oxydiert, entfärbt angesäuerte  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. unter Entw. von O, unter  $0^\circ$  gekühlte nicht. B. KELLNER (*Unterss. über Perwolframate*, *Dissert.*, Berlin 1909, 9).

	Berechnet	KELLNER Gefunden	
$\text{WO}_3$	86.88	86.57	86.66
O	3.00	2.64	2.73
$\text{H}_2\text{O}$	10.12		10.73

Trocknet man bei anderer Temp. wie  $24^\circ$ , so wird ein anderer Gehalt an O und an  $\text{H}_2\text{O}$  gef. KELLNER.

## Wolfram und Stickstoff.

**A. Wolframnitride.** a) *Allgemeines.* — Zu S. 736, Z. 1 des Abschnitts A, a). — W zers. beim Erhitzen im  $\text{NH}_3$ -Strom dieses, doch bleibt die B. von Nitrid praktisch ganz aus. HENDERSON u. GALLETLY (*J. Soc. Chem. Ind.* 27, 397; C.-B. 1908 II, 16). — Bildet sich vielleicht im Faden einer elektrischen Glühlampe, der aus einem Gemische von W mit B besteht, in einer frei brennenden Flamme karbonisiert und dann in  $\text{NH}_3$ -Atm. geglüht wird. R. PÖRSCKE u. A. RAHTJEN (*D. R.-P.* 235216 (1907); C.-B. 1911 II, 115).

**D. Wolfram, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.** c) *Ammoniumwolframate.*  $\gamma_1$   $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Ammoniummetawolframat.* — Gleich hier hinter ist auf S. 739 einzufügen:

$\gamma_0$  *Allgemeines.* — Enthält weniger als 3 und mehr als 1 Mol. Konstitutionswasser. K. FRIEDHEIM (*Dissert.*, Freiburg 1881) bei A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* 69, 247; C.-B. 1911 I, 868).

$\gamma^3$ ) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 739, Z. 2 v. u. — COPAUX [vgl. S. 1406] versechsfacht die Formel und schreibt  $3\text{H}_2\text{O}, 6(\text{NH}_4)_2\text{O}, 24\text{WO}_3, 45\text{H}_2\text{O}$ .

Zu S. 740, Z. 3 v. o. — Um bei der Darst. durch Einw. von überschüssigem  $\text{WO}_3, \text{aq.}$  auf w.  $\text{NH}_3$  den Einschluß von etwas  $\text{WO}_3$  durch die Kristalle zu vermeiden, unterbricht man die Einw. in dem Augenblick, in dem die Fl. noch schwach durch Baryumsalz gefällt wird, also noch etwas Ammoniumparawolframat enthält. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 67).

Zu S. 740, Z. 6 vom zweiten Absatz. — Große quadratische Oktaeder. Tetragonal;  $a:c = 1:1.012$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 70^\circ 50'$ ;  $(111):(11\bar{1}) = 70^\circ 02'$ . Optisch positiv, schwach zweiachsig. Isomorph mit  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 52\text{H}_2\text{O}$ . COPAUX. [Früher schon gemessen von WYROUBOFF (s. S. 740).]

Zu S. 740, Z. 8 vom zweiten Absatz. — Hinter „Lortz“ ist einzufügen „WYROUBOFF“.

Zu S. 740, Z. 13 des zweiten Absatzes. — Gibt bei  $105^\circ$  7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab (gef. 11.03%, ber. 11.20). WYROUBOFF.

Zu S. 741, Ende von Abschnitt  $\gamma$ ). — Gef. bei zwei Bestt., die um 0.1% abweichen, 82.71%  $\text{WO}_3$  (ber. 82.56). WYROUBOFF.

$\epsilon$ )  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies unter  $\epsilon$ ) auf S. 741 und füge dann an. — Der Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  hängt von der Kristallisations-Temp. ab. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern 1904*, 23).

$\epsilon^1$ ) *Mit 2.5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Als erster Anschuß, wenn man  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  in sd. W. löst, bis zur Kristallhaut eindampft und nach Zusatz von geringen Mengen W. in der Kälte kristallisieren läßt. — Gef. 8.02 (7.99)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 88.60 (88.58)  $\text{WO}_3$  (ber. 7.94, 88.62). PINAGEL (*Dissert.*, 20).

$\epsilon^2$ ) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Man löst  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  in der Siedhitze, dampft auf dem sd. Wasserbad ein und saugt die auskrist. Verb. ab. PINAGEL (*Dissert.*, 23). — 2. Man löst Wolframsäure (aus Baryumparawolframat durch Königswasser erhalten) in  $\text{NH}_3$ , wobei ein grünlich-gelblicher Rückstand bleibt, und dampft ein. Schlechte Ausbeute. PINAGEL (*Dissert.*, 10).

			PINAGEL			
			nach	(1)	(2)	
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	110	7.89	7.90	7.75	7.84	7.85
$5\text{WO}_3$	1160	88.01	88.22	88.20	88.35	88.48
$3\text{H}_2\text{O}$	54	4.09				
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{WO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	1324	99.99				

Die letzte Analyse unter (1) stammt von einer zweiten Probe. PINAGEL.

$\epsilon^3$ ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Als erster und zweiter Anschuß aus der Lsg. von  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$  wie bei  $\epsilon^1$ ). PINAGEL (*Dissert.*, 20).

			PINAGEL			
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7.78	7.99	7.88	7.72	7.86	
$\text{WO}_3$	86.82	86.66	86.57	86.48	86.56	
$\text{H}_2\text{O}$	5.40					
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{WO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	100.00					

$\epsilon^4$ ) *Mit 4.5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus der Lsg. von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{WO}_3, 3.5\text{H}_2\text{O}$  wie bei  $\epsilon^1$ ). — Gef. 7.77 (7.84)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 86.10 (85.99)  $\text{WO}_3$  (ber. 7.73, 86.24). PINAGEL (*Dissert.*, 21).

$\epsilon^5$ ) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zum Abschnitt  $\epsilon$ ) auf S. 741. — Als zweiter und dritter Anschuß aus der Lsg. von  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$  wie bei  $\epsilon^1$ ). PINAGEL (*Dissert.*, 20).

		PINAGEL			
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7.68	7.66	7.72	7.76	7.68
$\text{WO}_3$	85.67	85.94	85.91	85.55	85.52
$\text{H}_2\text{O}$	6.64				
<hr/>					
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{WO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	99.99				

ζ)  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$  oder  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{WO}_3, y\text{H}_2\text{O}$ . *Ammoniumparawolframat*. — So lies auf Z. 1 und 2 im letzten Absatz auf S. 741 und füge dann zu:

ζ<sup>o</sup>) *Allgemeines*. — [Bestimmte Verbb. sind wohl  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{WO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  (Tafeln) und  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 11\text{H}_2\text{O}$  (Nadeln).] Löst man nach S. 1405 erhaltene Wolframsäure in  $\text{NH}_3$ , dampft die Lsg. unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  bis zum Auftreten einer Oberflächen-Kristallisation ein, läßt etwa 12 Stunden stehen, saugt ab und wiederholt das Eindampfen, so erhält man nacheinander folgende vier Anschüsse (zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet)  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3$  mit 11, 7 und 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{WO}_3, 3.5\text{H}_2\text{O}$ . [Analysen im Original.] Die ersten Anschüsse bestanden u. Mk. aus einem Gemenge von Nadeln und Tafeln. PINAGEL (*Dissert.*, 13).

ζ<sup>3</sup>)  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 11\text{H}_2\text{O}$  oder  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 742, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus der Lsg. von  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$  [s. unter ζ<sup>o</sup>)] als erster Anschuß wie bei ε<sup>1</sup>). PINAGEL (*Dissert.*, 20).

Zu S. 743, Ende des ersten Absatzes. — L. in  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit gelber Farbe, viel langsamer als Kaliumparawolframat. Die Lsg. trocknet [vgl. c<sup>1</sup>] (unten) zu einer leicht zers. amorphen M. ein. KELLNER (*Dissert.*, 26). Einw. von Borsäure: KLEIN (*Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 427).

Zu S. 743, Ende. — Gef. 8.02 (7.88)%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 85.81 (85.83)  $\text{WO}_3$  (ber. 8.01, 85.87). PINAGEL.

Zu S. 744, Ende des ersten Absatzes. — Technisches Ammoniumwolframat enthielt 4.85%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 62.59  $\text{WO}_3$ , 15.34  $\text{HNO}_3$ , 11.04  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5.96  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.78. PINAGEL (*Dissert.*, 9).

Auf S. 744 ist hinter Abschnitt c.) einzufügen:

c<sup>a</sup>) *Ammoniumperwolframat*. — Aus der Lsg. von Ammoniumparawolframat in  $\text{H}_2\text{O}_2$  [vgl. oben] läßt sich kein krist. Ammoniumperwolframat isolieren. Die Lsg. eignet sich jedoch sehr gut zur Darstellung anderer Perwolframate durch Umsetzung. KELLNER.

## Wolfram und Schwefel.

A. Wolframsulfide. b) *Wolframtrisulfide*. a) *Gewöhnliches  $\text{WS}_3$* . — Zu S. 746, Ende von Darst. (1) im letzten Absatz. — Die Darst. von USLAR ist unrationell, besser folgende: Man mischt Wolframit mit Kohle und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Verhältnis 1 : 12 : 5 (300 g : 120 g : 700 g), erhitzt im hessischen Tiegel im Windofen so lange auf helle Rotglut, bis die M. dünnflüssig ruhig ist, übergießt die erstarrte zerschlagene noch w. M. mit W., läßt die dunkelbraune nach längerem Kochen abfiltrierte Lsg. einen Tag stehen, fällt h. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wäscht durch Dekantieren und ntscht ab. Kann einigermassen nur auf Thon und dann mit großer Vorsicht über freier Flamme getrocknet werden. L. WEISS mit A. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 319).

Zu S. 747, Z. 10 v. o. — Braunes körniges sehr schwer zu zerreißendes Pulver. Wird weder von H noch von Wassergas völlig reduziert. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft erhält man schön gelbe Wolframsäure. Reagiert leicht mit Chlor. WEISS u. MARTIN.

β) *Kolloides Wolframsulfid*. — Zu S. 747, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus kolloider Lsg. gefälltes zur Herst. elektrischer Glühfäden: P. KOBLER (*Österr. P., Aufgebot A.* 121 (1910); *Z. Elektrochem.* 17, (1911) 112).

## Wolfram und Selen.

**A. Wolframselenide.** — Gleich hier hinter lies auf S. 749:

A<sup>1</sup>. *Allgemeines.* — Se macht W weniger spröde. Man fügt vor dem Spritzen der für Glühfäden bestimmten M. etwas Se hinzu, brennt wie gewöhnlich und erhitzt lange Zeit auf Rotglut in reduzierender Atmosphäre. (Ähnlich verhält sich Te, von dem eine 0.05%<sub>0</sub> enthaltende Legierung am zähesten ist.) C. H. WEBER (*Engl. P.* 18808 (1909); *El. World* 56, (1910) 56).

A<sup>2</sup>. *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen die Abschnitte A, a) und A, b) von S. 749.

## Wolfram und Chlor.

**A. Wolframchloride.** a) *Wolframdichlorid.*  $WCl_2$ . — Zu S. 753, Z. 3 v. u. — Ist nicht schmelzbar. W. HAMPE (*Chem. Ztg.* 12, (1888) 106).

b) *Wolframtetrachlorid.*  $WCl_4$ . — Zu S. 754, Z. 7 von Abschnitt b). — Durch mehrstündiges Erhitzen von  $WO_2$  im zugeschm. Rohr mit  $CCl_4$  auf 250°. A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* 44, (1910) 382).

Zu S. 754, Z. 8 von Abschnitt b). — Ist nicht schmelzbar. HAMPE.

Zu S. 754, Ende von Abschnitt b). — Gef. 43.2%<sub>0</sub> Cl (ber. 43.5). MICHAEL u. MURPHY.

c) *Wolframpentachlorid.*  $WCl_5$ . — Zu S. 754, Z. 2 v. u. — Das geschm. isoliert den elektrischen Strom vollständig. HAMPE.

d) *Wolframhexachlorid.*  $WCl_6$ . — Zu S. 756, Ende des ersten Absatzes. — S. Wahrscheinlich die beste Darst.-Methode ist Erhitzen von  $WO_3$  mit  $CCl_4$  oder mit einer Lsg. von Cl in  $CCl_4$  auf 280°. MICHAEL u. MURPHY. [Vgl. a. chemisches Verhalten des  $WO_3$  (S. 1404).]

Zu S. 756, Z. 23 v. u. — Geschm.  $WCl_6$  leitet den elektrischen Strom nicht. HAMPE.

Zu S. 757, Ende des Abschnitts A, d). — Gef. 53.3%<sub>0</sub> Cl (ber. 53.6). MICHAEL u. MURPHY.

**B. Wolframoxychloride.** a) *Wolframoxytetrachlorid.*  $WOCl_4$ . — Zu S. 758, Darst. (4). — Daß sich bei Einw. von  $S_2Cl_2$  auf erhitztes  $WO_3$  Wolframoxychlorid bildet, wurde schon von ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1244) erkannt. Man leitet  $S_2Cl_2$ , allein oder im Gemenge mit trockenem HCl, über  $WO_3$  bei 230° bis 250° und läßt im HCl-Strom erkalten. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] 21, (1910) 58). [Vgl. a. das Chemische Verhalten des  $WO_3$  (S. 1404), sowie MATIONGON u. BOURION (*Compt. rend.* 138, (1904) 631, 760).]

Zu S. 758, Darst. (6). — Durch Einw. von  $CCl_4$ -Dämpfen auf  $WO_3$  bei 560°. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* 150, 175; *C.-B.* 1910 I, 989). Wahrscheinlich die beste Darst.-Methode ist Erhitzen von  $WO_3$  mit einer Lsg. von Cl in  $CCl_4$  auf 240°. MICHAEL u. MURPHY.

Zu S. 759, Z. 17 v. o. — Leitet weder geschm. noch als Dampf den elektrischen Strom. HAMPE.

Zu S. 759, Z. 5 v. u. — Gef. 41.7%<sub>0</sub> Cl (ber. 41.5). MICHAEL u. MURPHY.

b) *Wolframdioxydichlorid.* *Bzw. Wolframylchlorid.*  $WO_2Cl_2$ . — Zu S. 760, hinter Darst. (2). — 2<sup>a</sup>). Aus  $S_2Cl_2$  und  $WO_3$  wie  $WOCl_4$ . BOURION. [Vgl. oben und S. 1404.]

## Wolfram und Phosphor.

**B. Phosphorwolframsäuren.** a) *Allgemeines.* — Zu S. 768, Ende von Abschnitt B, a). — In der Analyse zur Fällung der Peptone und zur Trennung von sauren Amidoverbb. STUTZER (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 493). BONDZYNSKI (*Landw. Jahrb. Schweiz* **1894**). VIVIAN (*Ann. Rep. Wis. Exp. Stat.* **16**, (1899) 171). VAN SLYKE u. HART (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 159). Zur Technik der Phosphorwolframsäurefällungen mit Protalbumose usw. (Löslichkeit in Aceton-W.): E. WECHSLER (*Z. physiol. Chem.* **73**, 138; *C.-B.* **1911** II, 880).

b)  $24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *PhosphorduodecIWolframsäure, 12-Wolframsäurephosphorsäure.* — Gleich hier hinter lies auf S. 768:

$\alpha^0$ ) *Allgemeines.* — Nun folgt der erste Absatz von B, b) mit folgenden Ergänzungen. — Ist nach dem Guanidinsalz  $(\text{CN}_3\text{H}_3)_7\text{H}_4[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  [s. S. 1417] und nach dessen aeq. Leitfähigkeit nicht drei- sondern siebenbasisch. A. ROSENHEIM mit R. HAEBERLE (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 696). — Die aus Ae. erhaltenen lufttrockenen Kristalle zeigten die Zus.  $24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ . Das bei  $110^\circ$  getrocknete Prod., das beim Glühen  $12\text{WO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Gegen Phenolphthalein verbraucht die Säure 26 Mol. NaOH, was der B. von neutralem Wolframat und von Diphosphat entspricht. Gegen Methylorange werden 6 Mol. NaOH verbraucht. Mit diesen analytischen Ergebnissen stimmen die der Best. der Leitfähigkeit überein. Knicke bei 6 und bei 26 Mol. NaOH. Wahrscheinlich findet beim Lösen eine Zers. unter Abspaltung von Wolframsäure nebenher statt. MIOLATI u. PIZZIGHELLI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 417; *C.-B.* **1908** II, 26).

*Auf S. 768 ist hinter B, b, a) einzufügen:*

$\alpha^\alpha$ ) *Mit 27 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — [S. unter  $\text{h}, \alpha^0$  (oben).]

$\beta$ ) *Mit 39 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* *Bzw.  $3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 769, Ende des ersten Absatzes. — Hat die Zus.  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ . — Aus den stark salpetersauren Lsgg. beim Verdunsten in der Kälte. — Rhombische Prismen. Prismenwinkel  $77^\circ$  [statt  $86^\circ 35'$  bei SOBOLEFF; identisch?]. — Gef. 2.23%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 12.60 u. 12.53  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 2.18, 12.42). COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338).

*Auf S. 769 ist hinter  $\gamma$  einzufügen:*

$\gamma^\alpha$ ) *Mit 44 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — [S. unter  $\text{h}, \alpha^0$  (oben).]

$\delta$ ) *Mit 45 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 770 vor Abschnitt  $\epsilon$ ). — Hat die Zus.  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 59\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der reinen wss. Lsg., besonders gegen  $35^\circ$ . — Isotrope Oktaeder von prächtigem Glanz. Verwandeln sich unter Wasserverlust, sogar in einer geschlossenen Flasche, in eine klein kristallinische doppelbrechende M. — Gef. 16.26 u. 16.38%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 16.35). COPAUX.

$\eta$ ) *Mit 59 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 771, Ende des Abschnitts  $\eta$ ). — Hat die Zus.  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ . — Beim Erkalten der h. gesättigten, mit  $\text{HNO}_3$  versetzten Lsg., nicht regelmäßig. — Isomorph mit  $4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. 13.81%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 13.85). COPAUX.

f)  $18\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.  $3\text{H}_2\text{O} \cdot 18\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ .* *9-Wolframsäurephosphorsäure. Phosphorluteowolframsäure.* — Gleich hier hinter ist auf S. 775 einzufügen. — Die Neutralisationskurve [s. weiter unten] und das Guanidinsalz [s. unter W und C (S. 1417)] sprechen für die Fünfbasizität und für die Formel  $\text{H}_5[\text{P}(\text{OH})_2(\text{W}_2\text{O}_7)_9]\text{H}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ . ROSENHEIM mit HAEBERLE.

Zu S. 776, Z. 6 v. o. — Die Neutralisationskurve, die durch Änderung des spez. Leitvermögens einer  $\text{N}/_{40}$  Lsg. auf Zusatz steigender Mengen von  $\text{N}/_{10}$  Alkali erhalten wird,

zeigt ein scharf ausgeprägtes Minimum bei etwa 4.5 Mol. Alkali auf 1 Mol. der Säure. Dies spricht, unter Berücksichtigung der Hydrolyse der Alkalisalze, für die Fünfbasizität der Säure. Die bisher bekannten dreibasischen Salze sind also saure. ROSENHEIM mit HAEBERLE.

Zu S. 776, Ende des ersten Absatzes:

	Berechnet	HAEBERLE Gefunden	
WO <sub>3</sub>	85.64	85.10	85.21
PO <sub>4</sub>	3.90	4.10	3.95

### Wolfram und Bor.

**B. Borwolframsäuren.** — Gleich hier hinter lies auf S. 781 [a), b), c) dort werden d), e), f).]:

a) *Allgemeines.* — Die zuerst von KLEIN dargestellten Borwolframate von der Formel  $3M_2O, 14WO_3, B_2O_3, xH_2O$ , bzw.  $2M_2O, 9WO_3, B_2O_3, xH_2O$  leiten sich in Wirklichkeit von den Borhepta- und Borhexametawolframsäuren [s. unter b) und c)] ab. COPAUX (*Compt. rend.* **147**, (1908) 973; *C.-B.* **1909** I, 63).

b)  $28WO_3, B_2O_3, 62H_2O$ . *Bzw.*  $6H_2O, B_2O_3, 28WO_3, 56H_2O$ . *Borheptametawolframsäure.* — Man behandelt 1 T. Natriumwolframat und 1.5 T. Borsäure mit einer zur Lsg. eben genügenden Menge sd. W., überläßt die Lsg., die durch Mineralsäuren nicht mehr gefällt wird, sich selbst, worauf ein Gemisch von Borsäure und Polyboraten auskrist., konzentriert die Mutterlauge unter Zusatz von Borsäure, filtriert den sich von neuem abscheidenden Nd. ab, entzieht dem Filtrat das Gemisch der Verb. mit Borhexametawolframsäure durch Ausschütteln mit Ae., zers. die äth. Lsg. mit W. und engt die wss. Lsg. in der Leere ein. Es scheidet sich zuerst die Verb. b) ab. Ausbeute nicht über 60%. — Kleine farblose hexagonale Prismen.  $a:c = 1:0.993$ . Quarzähnliche Kombination von  $m\{10\bar{1}0\}$  und  $b\{10\bar{1}1\}$ .  $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 44^\circ 16'$ ;  $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = 41^\circ 6'$ . Nur angenähert optisch einachsigt; negativ. Mäßig beständig. Färbt sich an trockner Luft allmählich gelb. Zers. sich in sd. wss. Lsg. sehr schnell unter B. von gelbem Wolframtrioxydhydrat. Sechsbasisch. Die Salze des K, Ba und Cd sind fein kristallinisch, das des Hg amorph. COPAUX (*a. a. O.*; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 229).

	COPAUX (Mittel aus 3 Analysen)		
28WO <sub>3</sub>	6496	84.57	84.31
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	0.91	0.94
62H <sub>2</sub> O	1116	14.52	14.52
28WO <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 62H <sub>2</sub> O	7682	100.00	99.77

c)  $24WO_3, B_2O_3, 66H_2O$ . *Bzw.*  $5H_2O, B_2O_3, 24WO_3, 61H_2O$ . *Borhexametawolframsäure.* — Durch Sättigen der bei der Darst. von b) erhaltenen Lsg. mit überschüssigem BaCO<sub>3</sub>, Abfiltrieren des unl. Baryumsalzes von b), Auskristallisierenlassen des Baryumsalzes von c) und Zers. durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ausbeute nicht über 60%. — Farblose tetragonale Oktaeder.  $a:c = 1:1.010$ . Kombination von  $o\{111\}$  und  $e\{001\}$ .  $(001):(111) = 35^\circ 0'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 70^\circ 47'$ ;  $(100):(111) = 54^\circ 36'$ . Nur angenähert optisch einachsigt; positiv. Isomorph mit Silicowolframsäure. An trockner Luft beständig, an feuchter zerfließlich. Etwas leichter l. und weit beständiger als b). Fünfbasisch. COPAUX. Neunbasisch. ROSENHEIM.

		COPAUX (Mittel aus 3 Analysen)	
24WO <sub>3</sub>	5568	81.58	81.45
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	1.02	1.00
66H <sub>2</sub> O	1188	17.40	17.38
24WO <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 66H <sub>2</sub> O		6826	100.00
			99.83

**C. Ammoniumborwolframate.** — Gleich hier hinter lies auf S. 782 [während die dort beschriebene Verb. b) wird]:

a) 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 24WO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 52H<sub>2</sub>O. — Durch Sättigen der freien Säure mit den ber. Mengen von verd. NH<sub>3</sub> und Verdunsten an trockener Luft. — Tetragonale Bipyramiden von o{111}. a : c = 1 : 1.016. (111) : (11̄1) = \*70°58'; (111) : (11̄1) = 69°40'. Nur angenähert optisch einachsigt; positiv. Isomorph mit der freien Säure. An trockener Luft beständig, an feuchter zerfließlich. — Gef. 3.68% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 81.23 WO<sub>3</sub>, 1.42 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13.67 H<sub>2</sub>O (ber. 3.81, 81.47, 1.03, 13.69). COPAUX.

## Wolfram und Kohlenstoff.

**A. Wolframkarbide.** — Auf S. 783 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

c) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — [Hierher auch Z. 1 und 2 des Abschnitts A. auf S. 782.] — Wolframkarbid entsteht bei der Einw. von C auf WCl<sub>6</sub> über 1500°. PRING u. FIELDING (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1524).

*Auf S. 783 lies nach Schluß von Abschnitt A.:*

**B. Komplexe von Wolframsäure mit organischen Säuren.** a) *Wolframoxal-säure.* — [Nun folgt Abschnitt B. von S. 783.]

b) *Ammoniumozowolframoxalat.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. — Man löst in einer Lsg. von Ammoniumwolframat etwas überschüssiges Ammoniumoxalat, säuert stark mit Essigsäure an und verdampft nach Zusatz von überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 70° bis 80°. — Weiße Kristalle. — Gef. 7.94% N, 23.52 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 60.7 WO<sub>3</sub>, 4.53 O (ber. 7.20, 22.53, 59.5, 4.10). MAZZUCHELLI u. INGILLERI (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 30; *C.-B.* **1908** II, 931).

c) *Ammoniumwolframatratrate.* — [Nun folgt Abschnitt C. auf S. 783/784 mit den Verbh. α) und β) (so statt a) und b).]

**C. Wolframate organischer Basen.** a) *Von Ammoniumbasen.* α) *Methylverbindungen.* α<sup>1Monomethylammoniumwolframat. [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Man löst H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in einem kleinen Überschuß von 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub> % ig. Methylamin-Lsg., verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt auf 105°, bis kein Geruch nach Methyllamin mehr auftritt, löst in W. und krist. um. — Farblose Prismen, die, sobald sie trocken sind, ihr Kristall-W. zu verlieren beginnen. Ll. in Wasser. J. B. EKELEY (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 665).</sup>

α<sup>2Dimethylammoniumwolframat. [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>, 13H<sub>2</sub>O. — Man verdampft die ähnlich wie bei α<sup>1</sup>) mit 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub> % ig. Dimethylamin-Lsg. erhaltene Lsg. auf dem Wasserbad und läßt kristallisieren. — Farblose abgestumpfte Oktaeder, die ihr H<sub>2</sub>O sehr fest halten. Ll. in Wasser. EKELEY.</sup>

α<sup>3</sup>) *Trimethylammoniumwolframat.* [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, H<sub>2</sub>O. — Darst. entsprechend α<sup>1</sup>). — Farblose Nadeln und Platten. Ll. in Wasser. EKELEY.

	Berechnet	EKELEY Gefunden	Berechnet	EKELEY Gefunden	Berechnet	EKELEY Gefunden
	$\alpha^1$		$\alpha^2$		$\alpha^3$	
WO <sub>3</sub>	82.34	82.38	78.24	78.28	85.76	85.61
H <sub>2</sub> O	5.46	5.10	6.58	6.66	1.65	1.50

$\beta$ ) *Äthylverbindungen.*  $\beta^1$ ) *Monoäthylammoniumwolframat.*  $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]_6\text{W}_7\text{O}_{24}, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. entsprechend  $\alpha^1$ ) bei freiwilliger Verdunstung. — Farblose Prismen, die ihr H<sub>2</sub>O nicht so leicht wie  $\alpha^1$ ) verlieren. Ll. in Wasser. EKELEY.

$\beta^2$ ) *Diäthylammoniumwolframat.*  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{W}_4\text{O}_{13}, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man behandelt H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mit Diäthylamin und W., erwärmt, filtriert nach eintägigem Stehen von einem weißen Nd. ab, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt verdunsten. Nach mehreren Tagen ist die Fl. so dick geworden, daß sie sich zu Fäden ausziehen läßt, hält aber doch bei weiterem Verdunsten noch Feuchtigkeit fest. Man erhitzt auf 105°, wobei die M. brüchig wird und der Geruch nach Amin aufhört, löst in W. und läßt einen Tag stehen. — Strohhafige große abgestumpfte Oktaeder und Prismen, die bald nach Trennung von der Mutterlauge undurchsichtig werden und trocken beim Erhitzen zu einer viskosen blauen Fl. schmelzen. Ll. in Wasser. EKELEY.

	Berechnet	EKELEY Gefunden	Berechnet	EKELEY Gefunden
	$\beta^1$		$\beta^2$	
WO <sub>3</sub>	79.68	80.04	79.94	80.39
H <sub>2</sub> O	4.40	4.38	4.79	4.71

$\beta^3$ ) *Teträthylumwolframat.*  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}, \text{WO}_3$ . — Man trägt überschüssige frisch gefällte Wolframsäure in wss. Teträthylumhydrat ein, erwärmt, filtriert und läßt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. Weiße Kristallmasse. Etwas zerfließlich. Ll. in W. Rötet Lackmus schwach. — Gef. (bei 100° getrocknet) im Mittel 37.25% N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O, 62.63 WO<sub>3</sub> (ber. 37.02, 62.98). A. CLASSEN (*J. prakt. Chem.* 93, (1864) 446).

$\gamma$ ) *Propylverbindungen.*  $\gamma^1$ ) *Monopropylammoniumwolframat.*  $[\text{NH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)]_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man verdampft H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mit Propylamin und W. auf dem Wasserbad und läßt kristallisieren. — Farblose kleine in W. ll. Nadeln. EKELEY (*a. a. O.*, 666).

$\gamma^2$ ) *Dipropylammoniumwolframat.*  $[\text{NH}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{W}_4\text{O}_{13}, \text{H}_2\text{O}$ . — Man löst H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> langsam in Dipropylamin und W., verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand mehrere Stunden bei 105° und krist. aus W. um. — Farblose hexagonale Platten und kurze dicke Prismen, merklich purpurfarbig in dicken Schichten. Schm. beim Erhitzen zu einer blauen Fl. unter Entw. von Amin. Ll. in Wasser. EKELEY.

	Berechnet	EKELEY Gefunden	Berechnet	EKELEY Gefunden
	$\gamma^1$		$\gamma^2$	
WO <sub>3</sub>	77.91	77.97	79.60	79.59
H <sub>2</sub> O	3.02	2.96	1.54	1.33

$\delta$ ) *Diamylammoniumwolframat.*  $[\text{NH}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ . — Man dampft H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mit Diamylamin und W. auf dem Wasserbad zur Trockne, erhitzt auf 110°, bis der Amingeruch im wesentlichen verschwunden ist, löst in Methylalkohol zu einer blaß strohfarbigen Lsg. und läßt mehrere Tage stehen. — Strohhafige lange Nadeln, die nach Trennung von der Mutter-

lauge bald durch Verlust an Kristallisations-A. opak werden. Wl. in W., ll. in Methylalkohol. — Gef. 77.66%,  $WO_3$  (ber. 77.74). EKELEY.

e) *Äthylendiammoniumwolframat*.  $C_2H_{10}N_2W_2O_7$ . — Man löst  $H_2WO_4$  in geringem Überschuß von Äthylendiamin-Lsg. und erhitzt auf dem Wasserbad. — Weiße mkr. Nadeln, die Kristallwasser enthalten, das jedoch nicht bestimmt werden konnte. Wl. in W. — Gef. 85.97%,  $WO_3$  (ber. 85.61). EKELEY.

b) *Von Guanidin*.  $(CN_3H_5)_2H_2W_4O_{13} \cdot 3H_2O$ . — Man gibt 1 Mol. Guanidiniumkarbonat,  $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ , zu 1 Mol. freier Wolframsäure. — Weißes mikrokristallinisches wl. Pulver. Wasserverlust in Mol.  $H_2O$ : bei 70° 1.1, bei 90° 2.1, bei 110° 2.1, bei 150° 2.1; es wären also hiernach 2 Mol.  $H_2O$  als Konstitutionswasser gebunden. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* 69, (1911) 251).

c) *Von Pyridin*.  $C_5H_5N \cdot 2WO_2(OH)_2$ . — Man bringt die wss. Lsgg. der ber. Mengen Pyridinsulfat und Natriumwolframat zusammen, saugt den starken weißen Nd. ab und wäscht mit 50%ig. k. A. — Mikrokristallinisch, auch nach dem Umkristallisieren aus h. W. ll. in h. W., schwerer l. in k. W. unl. in A. — Gef. 13.35%,  $C_5H_5N$ , 63.50 W (ber. 13.64, 63.50). L. PRUSSSOHN (*Beiträge z. Kenntnis der Pyridinverb., Dissert., Berlin 1897, 35*).

d) *Von andern Basen*. — Die bei der Best. von  $WO_3$  mit  $\alpha$ -Naphthylamin bzw. Benzidinchlorhydrat erhaltenen Ndd. haben die Zus.  $2(C_{10}H_7N, 5WO_3 \cdot 2H_2O)$  bzw.  $2(C_{11}H_{11}N, 5WO_3 \cdot 5H_2O)$ . M. TSCHILIKIN (*Ber.* 42, (1909) 1302).

#### D. Phosphorwolframate organischer Basen. Guanidiniumphosphorwolframate.

a) *Der 12-Wolframsäurephosphorsäure*. a)  $(CN_3H_5)_3H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 10H_2O$ . — Man setzt 1 Mol. Phosphorsäure zu 12 Mol.  $(CN_3H_5)_2WO_4$  und säuert die Lsg. mit HCl an. — Gelblichweiß. Mikrokristallinisch. Swl. ROSENHEIM mit HAEERLE.

	Berechnet	HAEERLE Gefunden	
N	3.84	4.03	
$PO_4$	2.89	2.91	2.93
$WO_3$	84.80	84.61	84.72

β)  $(CN_3H_5)_7H_7[P(W_2O_7)_6]$ . — Durch Behandeln von a) mit der Lsg. von 2 Mol. Guanidiniumkarbonat. — Weißes mikrokristallinisches wl. Pulver. Aeq. Leitvermögen [der Wert für  $v = 32$  durch graphische Extrapolation ermittelt]:

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda$	[96.0]	109.1	122.9	135.6	146.3	162.4

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 66.4$ . Die Verb. ist also ein wahres Neutralsalz. Weitere Einw. von Guanidiniumkarbonat spaltet in Wolframate und Phosphate. ROSENHEIM mit HAEERLE.

	Berechnet	HAEERLE Gefunden	
N	8.83	8.84	8.90
$PO_4$	2.84	2.90	2.86
$WO_3$	85.57	83.10	

b) *Der 9-Wolframsäurephosphorsäure*.  $(CN_3H_5)_{10}H_{10}[P_2(OH)_2(W_2O_7)_9] \cdot 17H_2O$ . — Man versetzt die unter Zusatz von 5 Mol. NaOH hergestellte Lsg. von 1 Mol. 9-Wolframsäurephosphorsäure mit einem Überschuß von Guanidiniumchlorid und krist. die sofort sich auscheidende Verb. aus h. W. um. — Weiße durchsichtige mkr. wl. Tafeln. Aeq. Leitvermögen bei 25°:

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda$	60.3	68.6	75.7	83.8	91.9	102.0

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 41.9$ , sodaß das Neutralsalz einer fünfbasischen Säure vorliegt. ROSENHEIM mit HAEBERLE.

	Berechnet	HAEBERLE Gefunden	
N	7.89	8.00	
PO <sub>4</sub>	3.57	3.47	3.65
WO <sub>3</sub>	78.47	78.08	

### Wolfram und Kalium.

**A. Kaliumwolframate.** c)  $K_2O, 4WO_3, xH_2O$ . *Kaliummetawolframat.* — Gleich hier hinter füge auf S. 784 ein:

$\alpha^0$ ) *Allgemeines.* — Die Verb.  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) enthalten weniger als 3 und mehr als 1 Mol. Konstitutions-Wasser. K. FRIEDHEIM (*Dissert., Freiburg 1881*) bei A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **69**, 247; *C.-B.* **1911 I**, 868).

*Auf S. 784 ist hinter c, a) einzufügen:*

$\alpha^a$ ) *Mit 6 $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw.  $6K_2O, 3H_2O, 24WO_3, 36H_2O$ . — Wie  $\beta$ ), bei etwas höherer Temp. (gegen 30°). — Hexagonale Prismen.  $a : c = 1 : 0.659$ . Quarzähnliche Kombination von  $m\{10\bar{1}0\}$  und  $o\{10\bar{1}1\}$ .  $(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) = *35^\circ 15'$ ;  $(10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) = 52^\circ 43'$ . Optisch einachsigt negativ. Drehungsvermögen (meist rechtsdrehend)  $\alpha_D = 9^\circ$ . Die Kristallform ist nahezu die gleiche wie die von  $5H_2O, B_2O_3, 24WO_3, 36H_2O$  und  $4K_2O, 2SiO_2, 24WO_3, 36H_2O$ . Da diese Körper optisches Drehungsvermögen aufweisen, dürften sie wohl einer trapezoeidischen Klasse des hexagonalen Systems angehören. Von  $4K_2O, 2SiO_2, 24WO_3, 36H_2O$  und  $6K_2O, 3H_2O, 24WO_3, 36H_2O$  wurden auch Mischkristalle erhalten. Verliert leicht etwas Wasser. COPAUX (*Compt. rend.* **148**, 633; *C.-B.* **1909 I**, 1311).

	COPAUX			
K <sub>2</sub> O	8.25	8.28	8.18	
WO <sub>3</sub>	81.48	81.73	81.80	
H <sub>2</sub> O	10.27	10.26	10.24	10.07
$K_2O, 4WO_3, 6\frac{1}{2}H_2O$	100.00	100.27	100.22	

$\beta$ ) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 784, Z. 2 von Abschnitt A, c,  $\beta$ ). — Aus den Lsgg. von c) bei niedriger Temp. — Quadratische Oktaeder. COPAUX.

Zu S. 784, Z. 3 von Abschnitt A, c,  $\beta$ ). — Ganz ähnlich dem NH<sub>4</sub>-Salz. Verwittert noch viel leichter. Deshalb nicht meßbar. Kristalle einachsigt, positiv, ziemlich stark doppelbrechend. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 68).

i)  $K_2WO_4$ . *Normales Kaliumwolframat.*  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Zu S. 788, Z. 8 v. o. — Isomorph mit Kaliumsulfat und -selenat. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 63).

Zu S. 788, Z. 4 v. u. im zweiten Absatz. — HFl greift schwer an. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1504; *C.-B.* **1911 II**, 1306).

**B. Kaliumperwolframate.** — So lies im letzten Absatz auf S. 788 und füge dann gleich an:

a)  $K_2O, 2WO_3, 4O, 4H_2O$ . — Man läßt die gelbe Lsg. von 40 g käuflichem Kaliumparawolframat in 120 bis 140 ccm k. 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> über Nacht stehen. Ausbeute etwa die Hälfte des Parawolframats. — Lange, glänzend weiße, strahlig zusammengesetzte Nadeln, mitunter über 1 cm lang. Hexagonal. Sehr beständig, verwittert nicht und verliert keinen Sauerstoff. Kann bei 100° entwässert werden, ohne O zu verlieren. L. in W. mit schwach saurer Rk. Wird aus der wss. Lsg. durch eine A.-Ae.-Mischung gefällt. Aus W.

erst auf Zusatz von  $H_2O_2$  umkristallisierbar. Aus der Abnahme des Gehalts an O in den Lsgg. von Zimmertemp.,  $50^\circ$  und  $100^\circ$  beim Stehen folgt, daß Zwischenprodd. zwischen a) und b) entstehen. [Zahlen im Original.] Die alkal. Lsg. zers. sich unter Entw. von O, die in  $H_2SO_4$  erst bei stärkerem Erhitzen. Stark oxydierend, entfärbt  $KMnO_4$ -Lsg. Zu dessen Titerstellung sehr geeignet. Die meisten Schwermetallsalze fällen die wss. Lsg. erst nach einigen Stunden. Gleich fällen nicht zu verd. Lsgg. von  $Ba(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $TiSO_4$ ,  $Hg(NO_3)_2$ , aber auch nicht quantitativ. B. KELLNER (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin 1909, 11*).

KELLNER			
$K_2O$	13.58	13.4	
$WO_3$	66.82	66.91	66.47
$O + H_2O$	19.6	19.6	19.5
<hr/>			
$K_2O, 2WO_3, 4O, 4H_2O$	100.00	99.01	
$O$	9.22	9.18	9.27

b)  $7K_2O, 10WO_3, 15O, 22H_2O$ . — Man löst a) in der 10- bis 15fachen Menge k. W. und läßt über Nacht stehen. Ausbeute etwa  $\frac{1}{20}$  von a). — Schöne Rhomboide. Beständig. Verwittert langsam. Swl. in W. Rk. neutral. KELLNER.

KELLNER			
$K_2O$	18.25	18.01	
$WO_3$	64.15	63.70	64.02
$O + H_2O$	17.6	17.5	17.55
<hr/>			
$7K_2O, 10WO_3, 15O, 22H_2O$	100.00	99.21	
$O$	6.64	6.58	6.51

c)  $K_2O_4, WO_4, H_2O$ . — [Nun folgt Abschnitt B. von S. 788/789.]

**D. Ammoniumkaliumwolframate.** — Auf S. 790 ist hinter dem vorletzten Absatz einzuschließen:

c)  $4[\frac{1}{4}(NH_4), \frac{3}{4}K]_2O, 11WO_3, 10H_2O$ . — 1. Man trägt in der Siedhitze in die gesättigte Lsg. von 4 Mol.  $NH_4Cl$  die von 1 Mol.  $K_2WO_4$  ein, erwärmt einige Zeit ohne zu konzentrieren auf dem sd. Wasserbad, saugt ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Es entweicht sofort  $NH_3$ . — 2. Man versetzt in h. gesättigter Lsg. 1 Mol.  $K_2WO_4$  mit 2 Mol.  $NH_4Cl$  und verfährt weiter wie bei (1). — Weiße silberglänzende kristallinische Blättchen. Kann als isomorphe Verb. oder strukturechemisch als Kondensationsprod. von 2 Mol.  $2R_2O, 5WO_3$  mit 1 Mol.  $WO_3$  aufgefaßt werden. [Analysen-Ergebnisse im Original.] W. I. BARAGIOLA (*Über d. Verhalten der norm. K- und Na-Salze des W, Mo und V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern 1902, 12*).

d)  $2[\frac{2}{3}(NH_4), \frac{1}{3}K]_2O, 5WO_3, 8H_2O$ . — Man verfährt wie bei (2) unter c), dampft aber nach dem Mischen sofort auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit W. auf und saugt vor der Pumpe ab. — Weißes kristallinisches Pulver. Kann als isomorphe Mischung aufgefaßt werden. [Analysen-Ergebnisse im Original.] BARAGIOLA (*Dissert., 15*).

**E. Kaliumsulfowolframate.** — Gleich hier hinter füge auf S. 790, Z. 7 v. u. ein:

a<sup>0</sup>) *Allgemeines.* — Die Zwischenstufen zwischen Kaliumwolframat und -sulfat, wie  $K_2WO_3S$ ,  $K_2WO_2S_2$ ,  $K_2WOS_3$ , können nicht als isomorphe oder isodimorphe Gemenge aus den Endgliedern der Reihe betrachtet werden, sondern sind selbständige chemische Verb. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 559).

**G. Kaliumfluoxyperwolframat.**  $2KFl, WO_3Fl_2, H_2O$ . — Zu S. 792, Z. 3 v. u. — Potential (1 g-Mol. in 15 l W.; gegen die Hg-HgCl-n/10.KCl-Elektrode) nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 40):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	—0.787	—0.779	—0.824
nach 6 Stunden	—0.763	—0.761	—0.813
nach 12 Stunden	—0.751	—0.746	—0.797

**K. Wolfram, Kalium und Phosphor.** K<sup>4</sup>. *Kaliumphosphorwolframate.* b)  $\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 22 : 1$ .  $\beta$ )  $7\text{K}_2\text{O}, 22\text{WO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x(31)\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 796, Z. 3 von Abschnitt K<sup>4</sup>, b,  $\beta$ ). — Farblose, durchscheinende, ziemlich unvollkommene tetragonale Kristalle.  $o\{111\}$  mit selten  $e\{001\}$ .  $a : c = 0.6053$ .  $(111) : (001) = 40^\circ 34'$ ;  $(111) : (1\bar{1}1) = 54^\circ 45'$ . Auf einem zu  $c$  parallelen Schnitt schwache positive Doppelbrechung; Aufbau aus vier zweiachsigen Sektoren. L. DUPARC u. F. PEARCE (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 11).

e)  $\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 18 : 1$ .  $\beta$ )  $3\text{K}_2\text{O}, 18\text{WO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 797 unter e,  $\beta$ ) statt „ $14\text{H}_2\text{O}$ “ und dann weiter:

$\beta^1$ ) *Mit 14 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Hierher Abschnitt e,  $\beta$ ) von S. 797.

$\beta^2$ ) *Mit 28 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Grünliche durchsichtige voluminöse dihexagonal bipyramidale Kristalle.  $m\{10\bar{1}0\}$  mit  $x\{2021\}$  und  $c\{0001\}$ .  $a : c = 1 : 0.6802$ .  $(2021) : (0001) = 57^\circ 31'$ ,  $(2021) : (02\bar{2}1) = 49^\circ 53'$ ,  $(02\bar{2}0) : (2021) = 65^\circ 3'$ . Sehr unbeständig; verlieren sofort nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge das Kristallwasser, werden undurchsichtig und zerfallen. L. DUPARC u. F. PEARCE (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 42). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 879).]

**L. Kaliumborwolframate.** — Gleich hier hinter lies auf S. 799 [die dort stehenden Verbh. a) bis c) werden d) bis f)]:

a)  $6\text{K}_2\text{O}, 28\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 42\text{H}_2\text{O}$ . — Aus 1 Mol. Säure und etwas weniger als 6 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . — Weiße hexagonale mkr. Prismen. Wird durch sd. Alkalilauge völlig zers. — Gef. 7.00%  $\text{K}_2\text{O}$ , 82.10  $\text{WO}_3$ , 1.08  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 9.52  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.70 (ber. 7.15, 82.38, 0.89, 9.58). COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] 17, 217; *C.-B.* 1909 II, 338).

b)  $5\text{K}_2\text{O}, 25\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 34\text{H}_2\text{O}$ . — Man verdünnt die sirupöse Lsg. des Na-Salzes, die durch Kochen von Natriumparawolframat mit  $\frac{3}{4}$  T. Borsäure erhalten und durch fraktionierte Kristallisation (Eindampfen, bis Glas auf der Lauge schwimmt) möglichst von Polyboraten befreit ist [vgl. Verb. K, b) auf S. 827], mit h. W., versetzt mit k. gesättigter Lsg. von KCl so lange, wie sich beim Erkalten noch Nadeln ausscheiden, erhitzt zum Sieden, bis alles wieder gelöst ist, läßt unter Umrühren kristallisieren, saugt ab, löst den Filtrerrückstand, der außer langen Nadeln der Verb. wenige rhombische Tafeln und tetragonale Oktader enthält, und krist. fraktioniert, wobei sich die Verb. zuletzt ausscheidet. So sind aus 1 kg sirupöser Lauge leicht 700 g der Verb. zu erhalten. — Nadeln. Verliert bis  $360^\circ$  sämtliches  $\text{H}_2\text{O}$ , dann auch Borsäure. K. EBENHUSEN (*Über Borwolframate, Dissert., Bern 1905, 32*).

	EBENHUSEN						
$\text{K}_2\text{O}$	6.78	6.82	6.86	6.78			
$\text{WO}_3$	83.40	83.40	83.34	83.48			
$\text{B}_2\text{O}_3$	1.01						
$\text{H}_2\text{O}$	8.81	8.76	8.78	8.79	8.75	8.78	8.76
$5\text{K}_2\text{O}, 25\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 34\text{H}_2\text{O}$	100.00						

D. KLEIN (*Thèse* Nr. 497, 20) will auf ähnliche Weise die Verb. L, a), vielleicht auch L, c) erhalten haben. Das W. wurde durch Glühen mit  $\text{PbO}$  bestimmt. EBENHUSEN.

c)  $5\text{K}_2\text{O}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 36\text{H}_2\text{O}$ . — Wie das  $\text{NH}_4$ -Salz beim Verdunsten der Lsg. bei  $30^\circ$  bis  $40^\circ$ . — Hexagonal.  $a : c = 1 : 0.652$ . Kombination von  $m\{10\bar{1}0\}$  mit  $o\{10\bar{1}1\}$ .  $(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) = 35^\circ 0'$ ;  $(10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) = 53^\circ 02'$ . Die Prismenflächen zeigen starke Längsstreifung. Optisch einachsig negativ. Optisches Drehungsvermögen  $\alpha_D = 14^\circ$ . (Gewöhnlich rechtsdrehend). Mit dem ähnlich zusammen-

gesetzten  $4K_2O, 2SiO_2, 24WO_3, 36H_2O$  ((10 $\bar{1}1$ ): (1010) =  $52^\circ 40'$ ;  $\alpha_D = 14.4^\circ$ ; einachsig negativ) anscheinend isomorph. Verliert an der Luft schnell 1 Mol.  $H_2O$ . COPAUX.

	COPAUX				
$K_2O$	6.95	6.80			
$WO_3$	82.41	82.57			
$B_2O_3$	1.04	1.19			
$H_2O$	9.60	9.50	9.44	9.57	9.58
$5K_2O, 24WO_3, B_2O_3, 36H_2O$	100.00	100.06			

**M. Wolfram, Kalium und Kohlenstoff.** — Auf S. 800 ist hinter a) einzufügen:

a<sup>a</sup>) *Kaliumozowolframoxalat.* — Ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen.

[Vgl. das  $NH_4$ -Salz (S. 1415).] MAZZUCHELLI u. INGILLERI (*Atti dei Linc.* [5] 17 II. 30: C.-B. 1908 II, 931).

### Wolfram und Rubidium.

**A. Rubidiumwolframate.** — Auf S. 801 ist hinter A, b) einzufügen:

b<sup>a</sup>)  $Rb_2O, 4WO_3, 8H_2O$ . *Rubidiummetawolframat.* — Aus Baryummetawolframat und  $Rb_2SO_4$ . Das entstehende  $BaSO_4$  wäscht sich schlecht und läuft leicht durchs Filter. Das Filtrat wird konzentriert und langsam abgekühlt. — Tetragonale Oktaeder.  $a : c = 1 : 0.9702$ . (111): (11 $\bar{1}$ ) =  $*69^\circ 42'$ , (111): (1 $\bar{1}1$ ) =  $72^\circ 10'$ . Ziemlich stark positiv doppelbrechend. Verliert an der Luft  $H_2O$ , leichter als das  $NH_4$ , schwerer als das K-Salz. Gibt bei  $150^\circ$  7 Mol.  $H_2O$  (gef. 10.03%, ber. 10.01) ab, das gesamte (gef. 11.45%, ber. 11.44) erst bei viel höherer Temp. L. in etwa 10 T. k. W.; zll. in der Wärme. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 69).

Auf S. 801 ist vor Z. 2 v. u. einzufügen [Verb. B. dort wird C.]:

**B. Rubidiumperwolframate.** a)  $5Rb_2O, 12WO_3, 30, 12H_2O$ . — Auf Zusatz von  $Rb_2SO_4$ -Lsg. zu der gelben Lsg. von  $5Na_2O, 12WO_3, 28H_2O$  in  $H_2O_2$ . — Mikrokristallinisch. Unl. in Wasser. KELLNER (*Dissert.*, 22).

b)  $2Rb_2O, 4WO_3, O, 3H_2O$ . — Man behandelt Rubidiumparawolframat mit mehr als der zehnfachen Menge 20%ig.  $H_2O_2$  in der Wärme, filtriert die gelbe Lsg. vom Rückstand, läßt eindunsten und filtriert von Zeit zu Zeit von dem amorphen Nd. so lange (etwa 1 Woche), bis sich daneben Kristalle abscheiden, die mit der Pinzette einzeln herausgesucht, gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute sehr klein. — Sehr schöne rhombische Tafeln. Sehr beständig. L. in W. mit schwach saurer Rk. Zers. sich in Lsg. nur langsam. KELLNER (*Dissert.*, 20).

a)	KELLNER			b)	KELLNER		
$Rb_2O$	23.45			$Rb_2O$	27.24		27.1
$WO_3$	69.91	70.02	69.77	$WO_3$	67.66	67.52	67.43
$O + H_2O$	6.64	6.5		$O + H_2O$	5.1	5.03	
$5Rb_2O, 12WO_3, 30, 12H_2O$	100.00			$2Rb_2O, 4WO_3, O, 3H_2O$	100.00		
O	1.21	1.17	1.2	O	1.17	1.2	1.15

Am Ende von S. 801 ist einzufügen:

### Wolfram und Cäsium.

**Cäsiumperwolframate.** a)  $3Cs_2O, 12WO_3, 20, 12H_2O$ . — Man löst 5 Mol.  $Na_2O, 12WO_3$  und 2 Mol.  $Na_2O, WO_3$  im gleichen Gew. 20%ig.  $H_2O_2$ , setzt in der Wärme die aeq. Menge  $Cs_2SO_4$  hinzu und läßt abkühlen. Ausbeute ziemlich klein. — Mikrokristallinisch. Wl. in k. W., l. in w. W. mit saurer Rk. KELLNER (*Dissert.*, 25).

b)  $5\text{Cs}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 24\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 11\text{H}_2\text{O}$  in der Wärme in ungefähr der 1.2- bis 1.4fachen Menge  $15\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , filtriert, wenn nötig, gibt dazu eine konz. Lsg. von etwas mehr als der ber. Menge  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , läßt erkalten und über Nacht stehen. — Gelbe Kristallklumpen. Wl. in W. mit saurer Rk. Zeigt oxydierende Eigenschaften. KELLNER (*Dissert.*, 23).

a)		KELLNER		b)		KELLNER	
$\text{Cs}_2\text{O}$	21.8			$\text{Cs}_2\text{O}$	28.96	28.59	
$\text{WO}_3$	71.8	71.51	71.85	$12\text{WO}_3$	57.22	57.47	57.18
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6.4	6.36		$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	13.82		13.63
$3\text{Cs}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 20, 12\text{H}_2\text{O}$	100.0			$5\text{Cs}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 24\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$	100.00		
O	0.83	0.75	0.84	O	7.89	7.78	7.9

### Wolfram und Lithium.

Auf S. 802 ist hinter A, c) einzufügen:

A<sup>a</sup>. *Lithiumperwolframate*. a) *Allgemeines*. — Lithiumparawolframat verhält sich gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  wie das Rb-Salz [vgl. B, b) auf S. 1421]. Die gelbe Lsg. läßt sich bei Zimmer-temp. bis zur Sirupdicke konzentrieren. Es scheiden sich Kristalle ab, die so zerfließlich sind, daß sie sich im ersten Tropfen Waschwasser gleich auflösen. Deshalb und wegen der geringen Ausbeute Unters. unmöglich. Dagegen führt Umsetzung der Lsg. von Ammoniumperwolframat mit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  zum Ziel. KELLNER (*Dissert.*, 29).

b)  $\text{Li}_2\text{O}, 2\text{WO}_3, 2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer Lsg. von Ammoniumparawolframat in  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Zusatz eines kleinen Überschusses von konz.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -Lsg. in der Hitze. Ausscheidung nach 1 bis 2 Tagen. Ausbeute sehr klein. — Weiße glänzende sehr regelmäßig ausgebildete Kristalle, anscheinend zum rhombischen System gehörig. Verliert bald den Glanz durch schwache Verwitterung. Wl. in W. mit schwach saurer Rk. Zeigt stark oxydierende Eigenschaften. KELLNER.

c)  $3\text{Li}_2\text{O}, 4\text{WO}_3, \text{O}, 9\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Mutterlauge von b) durch vorsichtiges Einengen in mäßiger Wärme bis zur beginnenden Ausscheidung. — Kristalle des hexagonalen Systems. L. in W. mit neutraler Reaktion. KELLNER.

b)		KELLNER		c)		KELLNER	
$\text{Li}_2\text{O}$	4.74	4.61		$\text{Li}_2\text{O}$	7.54		
$\text{WO}_3$	73.17	72.98	72.85	$\text{WO}_3$	77.57	77.29	77.41
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	22.09		22.31	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	14.89		14.6
$\text{Li}_2\text{O}, 2\text{WO}_3, 2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00			$3\text{Li}_2\text{O}, 4\text{WO}_3, \text{O}, 9\text{H}_2\text{O}$	100.00		
O	5.05	5.12	5.2	O	1.34	1.28	1.36

D. *Lithiumborwolframate*. — Gleich hier hinter ist auf S. 803 anzufügen. — a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Dann folgt der Abschnitt D. von S. 803 und hierauf:

b)  $15\text{Li}_2\text{O}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 38\text{H}_2\text{O}$ . — Wie das  $\text{NH}_4$ -Salz [S. 1415]. — Triklin.  $a : b : c = 1.629 : 1 : 0.748$ .  $\alpha = 98^\circ 4'$ ;  $\beta = 102^\circ 02'$ ;  $\gamma = 86^\circ 10'$ . Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $m'\{1\bar{1}0\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $x\{311\}$ ,  $o\{111\}$ .  $(100) : (1\bar{1}0) = *54^\circ 50'$ ;  $(110) : (100) = *61^\circ 04'$ ;  $(001) : (100) = *77^\circ 53'$ ;  $(001) : (110) = *85^\circ 50'$ ;  $(110) : (311) = *45^\circ 51'$ ;  $(001) : (1\bar{1}0) = 81^\circ 30'$ ;  $(001) : (311) = 49^\circ 57'$ ;  $(100) : (311) = 38^\circ 04'$ . [Wegen mangelhafter Flächenbeschaffenheit nur annähernde Messung.] Beständig an trockener, zerfließlich an feuchter Luft. — Gef. 2.38%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0.094  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10.73 bzw. 10.57  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 2.31, 1.08, 10.57). COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] 17, 217; C.-B. 1909 II, 338).

## Wolfram und Natrium.

**A. Natriumwolframate.** — Gleich hier hinter ist auf S. 803, Z. 7 v. u. einzufügen:

**A<sup>1</sup>. Allgemeines.** — Die Schmelzkurve [Zahlen und Kurven im Original] der Gemische von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{WO}_3$  ergibt, daß  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{WO}_3$  existiert;  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{WO}_3$  nicht. Der Schmp. von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  wird durch Zusatz von  $\text{WO}_3$  zunächst erniedrigt bis zu einem Eutektikum (B) bei  $626^\circ$ . Er steigt bei weiterem Zusatz von  $\text{WO}_3$  bis  $731^\circ$ . Dieses Maximum entspricht der B. von  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{WO}_3$  (gef. 56%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und 44%  $\text{WO}_3$ ; ber. 55.9 und 44.1). Unter  $626^\circ$  bestehen Gemische aus  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{WO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , und zwar zwischen  $626^\circ$  und  $588^\circ$  mit  $\alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$  [vgl. BOEKE (S. 812)], zwischen  $588^\circ$  und  $564^\circ$  mit  $\beta\text{-Na}_2\text{WO}_4$ , unterhalb  $564^\circ$  mit  $\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$ . Wird noch mehr  $\text{WO}_3$  zugegeben, so fällt die Schmp.-Kurve von  $731^\circ$  sehr langsam bis zu einem neuen Eutektikum bei  $723^\circ$  und steigt dann wieder. Bei  $761^\circ$  ist vielleicht  $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{WO}_3$  (ber. 24.06%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) anzunehmen. N. PARRAVANO (*Gazz. chim. ital.* **39** II, 55; *C.-B.* **1909** II, 1044). — Die Neutralisationskurve von  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ -Lsg. mit  $\text{NaOH}$ -Lsg. [Zahlen und Figur im Original] zeigt einen deutlichen Knick bei Zusatz von 2 Mol.  $\text{NaOH}$  zu 1 Mol.  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ , einen schwächeren bei Zusatz von mehr als 6 Mol.  $\text{NaOH}$ , wobei der Übergang in  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  eingetreten ist. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 257).

**A<sup>2</sup>. Einzelne Verbindungen.** — Nun folgt a) auf S. 803, Z. 2 v. u.

c)  $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{WO}_3$ . — Gleich hier hinter ist auf S. 804 einzufügen. — [Vgl. unter A<sup>1</sup>.]

d)  $\text{Na}_2\text{O}, 4\text{WO}_3$ .  $\beta$ ) *Mit 10 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 805, Z. 4 von Darst. (1). — Man dampft in der Leere zur Sirupdicke ein und läßt im Exsikkator stehen. Beim Eindampfen in Schalen auf dem Wasserbad gelangt Staub in die Fl., wodurch die Verb. reduziert wird und einen bläulichen Schimmer erhält. J. ELTZBACHER (*Beiträge zur Elektrochem. der Wolframate, Dissert., Berlin 1899*, 11).

Zu S. 805, hinter Darst. (3) im Abschnitt  $\beta$ ). — Durch Zusatz von frisch gefällter  $\text{H}_2\text{WO}_4$  zu verd. sd.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lsg. Man fällt eine wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{WO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CaCl}_2$ , zers. den Nd. in der Hitze mit konz.  $\text{HCl}$ , wäscht die gelbe  $\text{H}_2\text{WO}_4$  durch Dekantieren, löst eine neue Menge  $\text{Na}_2\text{WO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , etwa  $\frac{1}{3}$  der vorher verwendeten, in der 30-fachen Menge W., trägt in die sd. Lsg. nach und nach  $\text{H}_2\text{WO}_4$  ein, filtriert, konz. das Filtrat und überläßt der Kristallisation. COPAUX.

Zu S. 805, Z. 14 von Abschnitt  $\beta$ ). — Zuweilen sehr klare Kristalle von einer Seitenlänge bis 1 cm in einer Kristallisierschale von 3 cm Durchmesser. Flächen bald gekrümmt, bald korrodiert. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 82). Tetragonale Bipyramide o{111}, RAMMELSBERG (*Handb. krystall.-physik. Chem., Leipzig 1881*, I, 579), WYROUBOFF; Oktaeder. SOBOLJEFF. a : c = 1 : 0.9930. WYROUBOFF. (111) : ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) =  $71^\circ 31'$  bis  $73^\circ$ , RAMMELSBERG,  $70^\circ 20'$ , WYROUBOFF; (111) : (11 $\bar{1}$ ) =  $69^\circ 40'$  bis  $70^\circ 50'$ , RAMMELSBERG,  $71^\circ 2'$ , WYROUBOFF,  $70^\circ 40'$ . SOBOLJEFF (ber.  $70^\circ 54'$ ). Positive ziemlich starke Doppelbrechung. WYROUBOFF. Anfangs einfach brechend; dann entstehen Risse und anormale Doppelbrechung. SOBOLJEFF. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 607).]

Zu S. 805, Z. 16 von Abschnitt  $\beta$ ). — Verliert an der Luft leicht W. und wird trübe. WYROUBOFF. Verwittert sehr leicht. ELTZBACHER. [S. die Analysen.]

Zu S. 805, Z. 17 von Abschnitt  $\beta$ ). — Enthält beim Erhitzen über  $100^\circ$  noch 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und wird erst nach Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  unter Einfluß der Löslichkeit in W. zersetzt. ROSENHEIM u. KOHN.

Zu S. 805, Z. 20 von Abschnitt  $\beta$ ). — Außerordentlich ll. in Wasser. WYROUBOFF.

Zu S. 805, Ende des zweiten Absatzes. — Mol. Leitfähigkeit [Mittel aus je 4 Verss.] nach ELTZBACHER (*Dissert.*, 50):

v	16	32	64	128	256	512	1024	2048
n	21.26	23.52	25.19	26.25	29.13	31.46	34.37	36.28

$n_{1024} - n_{32} = 10.85$ . ELTZBACHER.  $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 38.4$ . ROSENHEIM u. KOHN. Zu S. 805, Ende von Abschnitt  $\beta$ . — Gef. bei zwei übereinstimmenden Verss. 15.04%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 15.38). WYROUBOFF. — Gef. nach (1) 5.33 (5.31)%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 79.27 (79.28)  $\text{WO}_3$ , 15.03 (14.80)  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.63 (99.39 [im Original 99.63 addiert]) (ber. 5.3, 79.3, 15.4). ELTZBACHER.

e)  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{WO}_3$ . *Natriumtrivulframat*.  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — So lies im Anfang von e) auf S. 806 und füge dann an: — Die Schmelzkurve ergibt die Existenz nicht. PARRAVANO. [Vgl. auf S. 1423 unter A<sup>1</sup>]

$\beta$ ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Nun folgt Abschnitt e) von S. 806, in dem hinter *Natriumtrivulframat* einzufügen ist: — Ist ein Gemenge von Natriumpara- und -meta-wolframat. W. KANTSCHIEFF (*II. Mendelejeff'scher Kongr. 1911; Chem. Ztg. 36*, (1912) 199).

i)  $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3$  oder  $3\text{Na}_2\text{O}, 7\text{WO}_3$ . *Natriumparawolframat*. — Gleich hier hinter ist auf S. 807 einzufügen. — Die wahre Formel ist vielleicht  $3(3\text{Na}_2\text{O}, 7\text{WO}_3)$ . W. GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **14**, 61; *Ber.* **10**, (1877) 1334).

$\gamma$ )  $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 809, 11. Zeile vor den Analysentabellen. — Mol. Leitfähigkeit [Mittel aus je 4 Verss.] nach ELTZBACHER (*Dissert.*, 49):

v	40	80	160	320	640	1280	2560
n	32.64	36.66	43.12	51.24	58.24	64.41	72.36

$n_{1280} - n_{40} = 31.77$ . ELTZBACHER.

Zu S. 810, Ende des ersten Absatzes. — Gef. nach Darst. (4) [KNORRE] 8.67 (8.63)%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 77.30 (77.33)  $\text{WO}_3$ , 13.96 (14.00)  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.93 (99.96) (ber. 8.63, 77.35, 14.02). ELTZBACHER. — Aus  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  durch  $\text{HCl}$  [vgl. Darst. (9) auf S. 808] nach S. 1405 erhaltenes gab 8.59 (Mittel aus 8.59 und 8.60)%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 77.72 (77.74, 77.70, 77.68, 77.74)  $\text{WO}_3$ , 13.75 (13.73, 13.77)  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 8.61, 77.38, 14.01). A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern 1904*, 11).

l)  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{WO}_3$ . *Natriumdivulframat*.  $\beta$ ) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Gleich hier hinter ist auf S. 811 einzufügen. — Ist gewöhnliches Natriumparawolframat. KANTSCHIEFF.

n)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Zu S. 812, Z. 4 v. o. — Bildungswärme bei der Behandlung von W (aus  $\text{WO}_3$  durch H) mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  aus  $\text{Na}_2\text{O}$ , W und O = 291000 cal., aus  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{WO}_3$  = 94700 cal. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, 125; *C.-B. 1908* II, 1670).

Zu S. 812, Z. 14 v. o. — F. 700°. Umwandlungstemp. 589° und 572°. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1910) 135; *C.-B. 1911* I, 376).

Zu S. 812, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — HFl-Gas greift beim Erhitzen nur schwierig an; W geht nicht völlig fort. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Zu S. 812, Z. 4 von Abschnitt n,  $\beta$ ). — Das käufliche Salz wird durch fünf- bis sechsmaliges Umkristallisieren rein. [Analysen im Original.] ELTZBACHER (*Dissert.*, 8).

Zu S. 812, vor Z. 3 v. u. — Viel leichter l. in  $\text{H}_2\text{O}_2$  als in W. Die Lsg. ist stark gelb und reagiert sauer. KELLNER (*Dissert.*, 27).

Zu S. 813, Ende von Abschnitt  $\beta$ ):

	Berechnet	BOURION Gefunden	
$\text{Na}_2\text{O}$	18.78	18.84	18.91
$\text{WO}_3$	70.16		70.30

δ) *Allgemeines und wss. Lösungen.* — Zu S. 814, Ende des vorletzten Absatzes. — Überführungszahlen für Na 0.423, 0.449, 0.445; für  $WO_4$  0.579, 0.558, 0.567. ELTZBACHER (*Dissert.*, 44). — Mol. Leitfähigkeit nach WALDEN (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 529):

v	64	128	256	512	1024	2048
n	179.4	190.4	199.0	206.4	211.2	217.8;

nach ELTZBACHER (*Dissert.*, 49) [Mittel aus 4 Verss.]:

v	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
n	140.6	151.6	164.4	175.9	187.4	196.7	203.0	213.1	276.0

$n_{1024} - n_{32} = 48.7$ . ELTZBACHER.

**B. Natriumperwolframate.** a)  $Na_2O, W_2O_7, xH_2O$ . — So lies auf S. 814 im letzten Absatz und füge dann an. — α) *Mit 2 Mol.  $H_2O$ .*

Zu S. 814, Z. 10 v. u. — Konnte nach den Vorschriften von PÉCHARD nicht erhalten werden. KELLNER (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin 1909, 27*).

β) *Mit 4 Mol.  $H_2O$ .* — Aus der sauren Lsg. von Natriumparawolframat in  $H_2O_2$  durch Abstumpfen mit wenig  $Na_2WO_4$ , sodaß die Lsg. noch nicht alkal. reagiert. Gelingt nicht immer, da sich die Lsg. meist schon vor Abscheidung von β) zers. — Schöne Kristalle, anscheinend zum rhombischen System gehörig. Verwittert sehr schnell unter teilweisem Verlust des O. — L. in W. mit saurer Rk. Fest und in Lsg. leicht zers. KELLNER.

KELLNER			
$Na_2O$	10.11		
$WO_3$	75.55	76.01	75.68
O + $H_2O$	14.34	14.51	
<hr/>			
$Na_2O, 2WO_3, 0,4H_2O$	100.00		
O	2.61	2.53	2.6

b)  $Na_2W_2O_8, 6H_2O$ . — Zu S. 815, Ende des ersten Absatzes von b). — Potential (gegen die n. KCl-HgCl-Elektrode) nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	−0.746	−0.729	0.699
nach 3 Stunden	−0.733	−0.736	0.687
nach 7 Stunden	−0.733	−0.730	0.699

**D. Ammoniumnatriumwolframate.** — Auf S. 818 ist vor dem letzten Absatz einzuschieben:

a<sup>a</sup>)  $3(NH_4)_2O, 2Na_2O, 15WO_3, 25H_2O$ . — Bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlauge von e<sup>b</sup>) über CaO. Man wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße perlmutterglänzende Blättchen. — Gef. 3.54%  $(NH_4)_2O$ , 2.71  $Na_2O$ , 83.50  $WO_3$  (ber. 3.70, 2.94, 82.67). Wohl Mischkristalle. W. I. BARAGIOLA (*Über das Verhalten der norm. Na- u. K-Salze des W, Mo und V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern 1902, 9*).

a<sup>b</sup>)  $(NH_4)_2O, 3Na_2O, 16WO_3, 38H_2O$ . — Wohl isomorphe Mischung von  $(NH_4)_2O, 4WO_3, 8H_2O$  und  $3(Na_2O, 4WO_3, 10H_2O)$ . — Man läßt überschüssiges  $Na_2O, 4WO_3, 10H_2O$  mit  $(NH_4)_2O, 4WO_3, 8H_2O$  zusammenkristallisieren. — Farblose vollkommen durchsichtige positiv einachsige Oktaeder mit ziemlich energischer Doppelbrechung. — Gef. 16.26% Glührückstand  $((NH_4)_2O + H_2O)$ , 79.91  $WO_3$  (ber. 16.53, 80.11). G. WYROBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 85).

Auf S. 819 ist hinter dem Abschnitt c) einzufügen:

c<sup>a</sup>)  $4(NH_4)_2O, 2Na_2O, 15WO_3, 21H_2O$ . — Man versetzt in h. gesättigter Lsg. 1 Mol.  $Na_2WO_4$  mit 2 Mol.  $NH_4Cl$ , wobei sofort  $NH_3$  entweicht, dampft so-

fort, ohne auf die Ausscheidung von c<sup>b</sup>) Rücksicht zu nehmen, auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit W. auf, saugt vor der Pumpe ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. — Gleicht c<sup>b</sup>). — Gef. 4.65 (4.91) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2.89 (2.56) Na<sub>2</sub>O, 83.68 (83.78) WO<sub>3</sub> (ber. 4.96, 2.96, 83.06). Wohl Mischkristalle. BARAGIOLA (*Dissert.*, 11).

c<sup>b</sup>) 6(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2Na<sub>2</sub>O, 20WO<sub>3</sub>, 24H<sub>2</sub>O. — 1. Man versetzt in h. gesättigter Lsg. 1 Mol. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mit 2 Mol. NH<sub>4</sub>Cl, wobei unter Entw. von NH<sub>3</sub> sofort Kristalle entstehen, erwärmt einige Zeit, ohne zu konzentrieren, auf dem sd. Wasserbade, saugt ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. — 2. Man trägt in der Siedhitze in die Lsg. von 4 Mol. NH<sub>4</sub>Cl die von 1 Mol. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ein und verfährt im übrigen wie unter (1). — 3. Man verdunstet die Mutterlauge von (2) über CaO. — 4. Man krist. c<sup>a</sup>) aus sd. W. um. — Weiße seiden-glänzende kristallinische Blättchen. Aus sd. W. unzers. umkristallisierbar. [Analyse (5).] Mischkristalle oder als O = W ≡ (O.WO<sub>2</sub>.ONH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zu betrachten. BARAGIOLA (*Dissert.*, 7 bis 12).

	BARAGIOLA							
	nach	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	5.67	5.26	5.27	5.61	5.41	5.61	5.37	5.50
Na <sub>2</sub> O	2.25	2.40	2.31	2.48		2.21	2.34	2.11
WO <sub>3</sub>	84.24	84.41	84.28	84.22		83.87	84.13	84.30
H <sub>2</sub> O	7.84							
6(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2Na <sub>2</sub> O, 20WO <sub>3</sub> , 24H <sub>2</sub> O	100.00							

Auf S. 820 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

g<sup>a</sup>) 4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 3Na<sub>2</sub>O, 16WO<sub>3</sub>, 18H<sub>2</sub>O. — Fiel zufällig aus, als der beim Erhitzen von gepulverter glasiger Phosphorsäure mit Glycerin erhaltene Sirup nach mehrtägigem Stehen mit NH<sub>3</sub> neutralisiert und in eine h. Lsg. von Natriumparawolframat gegossen wurde. — Weiße fettglänzende Schuppen, sl. in h. Wasser. GIBBS (*Am. Chem. J.* 7, (1885/86) 236); v. KNORRE (*Ber.* 19, (1886) 823). [S. a. bei 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2Na<sub>2</sub>O, 12WO<sub>3</sub>, 15H<sub>2</sub>O (S. 819).]

	GIBBS	
4(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	208	4.69
3Na <sub>2</sub> O	186	4.20
16WO <sub>3</sub>	3712	83.79
18H <sub>2</sub> O	324	7.32
4(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 3Na <sub>2</sub> O, 16WO <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O	4430	100.00

## J. Wolfram, Natrium und Phosphor. J<sup>2</sup>. Natriumphosphorwolframate.

a) Von zweifelhafter Zusammensetzung. — Zum zweiten Absatz auf S. 823. — Ein Gemisch von 2Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Na<sub>2</sub>O, 3WO<sub>3</sub> entsteht, wenn eine k. Lsg. von Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> genau mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gesättigt wird. Findet aber die Einw. in der Wärme und bei Gegenwart eines kleinen Überschusses von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> statt, so erhält man die SCHEIBLER'sche Phosphorwolframsäure. LEFORT (*Compt. rend.* 92, (1881) 1461).

Auf S. 827 ist vor J<sup>3</sup>. einzufügen:

m) 5Na<sub>2</sub>O, 11H<sub>2</sub>O, 12WO<sub>3</sub>, 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 26(?)H<sub>2</sub>O. — Man löst 3Na<sub>2</sub>O, 7WO<sub>3</sub>, 16H<sub>2</sub>O [S. 810] unter Zusatz des halben Gew. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in sd. W. und läßt kurze Zeit stehen. — Triklin pinakoidale Prismen, a{100}, b{010}, μ{110}, am Ende mit c{001} und ω{111}. a:b:c = 0.8321:1:0.7030. α = 104°48', β = 109°49', γ = 97°42'. (100):(010) = \*83°21'; (100):(001) = \*73°55'; (010):(001) = \*74°45'; (110):(100) = \*42°54'; (110):(001) = 66°1'; (111):(010) = 73°22'; (111):(001) = \*56°55'; (111):(110) = 57°4'. SCHEIBLER (*Ber.* 5, (1872) 801). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 870).]

**K. Natriumborwolframate.** — Auf S. 827 ist hinter K, a) einzufügen:

a<sup>a</sup>)  $5\text{Na}_2\text{O}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 35\text{H}_2\text{O}$ . — Wie das  $\text{NH}_4$ -Salz [S. 1415]. — Monoklin;  $a:b:c = 0.461:1:0.569$ .  $\beta = 97^\circ 17'$ . Kombination von  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $x\{1\bar{2}1\}$ .  $(110):(010) = *65^\circ 24'$ ;  $(110):(011) = *72^\circ 15'$ ;  $(\bar{1}10):(011) = *84^\circ 0'$ ;  $(011):(010) = 60^\circ 34'$ ;  $(011):(\bar{1}21) = 46^\circ 17'$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $b$ ; auf  $b$  beträgt die Auslöschungsschiefe  $80^\circ$  mit der Vertikalachse im stumpfen Winkel  $\beta$ . Luftbeständig. — Gef. 4.76%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.06  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 9.62  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 4.71, 1.06, 9.57). COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] 17, 217; *C.-B.* 1909 II, 338).

b)  $2\text{Na}_2\text{O}, 14\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 29\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 827, Z. 8 von Abschnitt K, b). — Man muß mit sehr stark konz. HCl unter Eiskühlung arbeiten; sonst tritt Abscheidung von  $\text{WO}_3$  ein. Auch im günstigsten Falle werden ganz geringe Mengen der Verb. erhalten. Man leitet in 170 g der sirupösen Lauge (D. 2.7), die durch Kochen von Natriumparawolframat mit  $\frac{3}{4}$  T. Borsäure erhalten ist [vgl. S. 827], HCl bis zur Übersättigung unter Kühlung mit Eis und NaCl ein, trägt den beinahe zu einer festen M. erstarrten Brei in kleinen Anteilen unter stetem Rühren in 400 ccm sehr stark konz., mit Eis und NaCl gekühlte wss. HCl ein und läßt die milchig trübe Fl. stehen. Es scheiden sich hauptsächlich rhombische Tafeln ab, die offenbar einem andern Borwolframat angehören. Diese bilden sich neben  $\text{WO}_3$ -Hydrat auch beim Umkristallisieren. EBENHUSEN (*Dissert.*, 40).

Zu S. 827, Ende des ersten Absatzes von Abschnitt K, b). — Die sirupöse Lsg. läßt sich bis D. 3.5 bringen. Diese Lsg. scheidet in mehreren Monaten im geschlossenen Gefäß nennenswerte Kristallmengen nicht aus, ist weingelb, bricht ähnlich wie  $\text{CS}_2$  und reagiert stark sauer. Die verd. Lsg. wird beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  sofort gelbbraun und bald, namentlich in der Wärme unter Trübung, schmutziggrau. EBENHUSEN (*Dissert.*, 32).

**L. Wolfram, Natrium und Kohlenstoff.** — Auf S. 829 ist hinter Abschnitt b) einzufügen:

b<sup>a</sup>) *Natriumozowolframoxalat*.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{WO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Behandeln von Na-Wolframat mit Oxalsäure und Zusatz von etwas überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 Mol. zu 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und 1 Mol.  $\text{WO}_3$ ) zu der Lsg. — Weiße Kriställchen. MAZZUCHELLI u. INGHILLERI (*Atti dei Linc.* [5] 17 II, 30; *C.-B.* 1908 II, 931).

	Berechnet	MAZZUCHELLI u. INGHILLERI	
		Gefunden	
$\text{Na}_2\text{O}$	12.15	13.4	13.1
$\text{C}_2\text{O}_4$	18.64	22.55	22.56
$\text{WO}_3$	49.15	49.4	50.25
O	3.39	3.60	3.86

Auf S. 831 lies statt „M. Kalium, Natrium und Wolfram“:

**M. Wolfram, Natrium und andere Alkalimetalle.**

a) *Kaliumnatriumwolframate*.  $\delta$ )  $\text{K}_2\text{WO}_4, 2\text{Na}_2\text{WO}_4, 14\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 831, Z. 5 von Abschnitt M, a,  $\delta$ ). — Wasserhelle über 1 cm große Kristalle. H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 1894 I, 195).

Zu S. 831, Z. 8 von Abschnitt M, a,  $\delta$ ). — Verwittert ziemlich schnell an der Luft. TRAUBE.

Auf S. 833 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

f) *Lithiumnatriumwolframat*.  $[\text{Li}_2\text{WO}_4, 3\text{H}_2\text{O}], [3(\text{Na}_2\text{WO}_4, 3\text{H}_2\text{O})]$ . — Man löst  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Mol.-Verhältnis 1 : 1 samt der zur B. normaler Salze nötigen Menge Wolframsäure in W. durch Erwärmen, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt einige Wochen stehen. — Wasserhelle bis cm-große Kristalle. Ditrigonal bipyramidal. [Abbildungen im Original.]  $a:c = 1:0.8947$ ;  $\alpha = 100^\circ 34'$ .  $r\{100\}$ ,  $c\{111\}$ ,  $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $x\{51\bar{3}\}$ .  $(100):(010) = 77^\circ 57'$ ,

(100):(111) =  $51^{\circ}13'$ , (100):(111) =  $45^{\circ}56'$ , (111):(111) =  $102^{\circ}26'$ , (111):(111) =  $64^{\circ}11'$ , (111):(513) =  $27^{\circ}28'$ . Negativ doppelbrechend. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 369).] — Gef. 1.93% Li<sub>2</sub>O, 13.84 Na<sub>2</sub>O, 67.86 WO<sub>3</sub>, 15.92 H<sub>2</sub>O (ber. 2.20, 13.69, 68.24, 15.87). TRAUBE (*a. a. O.*, 190).

### Wolfram und Baryum.

**A. Baryumwolframate.** b) BaO,4WO<sub>3</sub>,9 oder 9½ H<sub>2</sub>O. — Zu S. 833, Z. 6 v. u. — Die Kristallflächen sind meist wenig eben. Sehr schwach doppelbrechend. 2E = 27°. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 77).

Zu S. 833, Z. 5 v. u. — Die Verb. mit 9½ Mol. H<sub>2</sub>O verliert, ohne daß sich das Aussehen der Kristalle ändert, an der Luft außerordentlich leicht ½ Mol. H<sub>2</sub>O, nach einigen Tagen unter Weißwerden 2½ Mol., sodaß beim Glühen nur noch 7 Mol. (gef. 10.32%, ber. 10.35) entweichen. WYROUBOFF.

Zu S. 833, Z. 2 v. u. — Die Verb. mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O enthält beim Erhitzen über 100° noch 3 Mol. H<sub>2</sub>O und wird erst nach Verlust des H<sub>2</sub>O unter Einbuße der Löslichkeit in W. zersetzt. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* 69, 247; *C.-B.* 1911 I, 868). Die Verb. mit 9½ Mol. H<sub>2</sub>O hält bei 110° 1.5 Mol. H<sub>2</sub>O fest, bleibt dann bis 150° gewichtskonstant, nimmt zwischen 200° und 250° wieder an Gew. ab und enthält dann noch 0.5 Mol. H<sub>2</sub>O. H. COPAUX (*Z. anorg. Chem.* 70, 297; *C.-B.* 1911 I, 1543).

Zu S. 834, Ende von Abschnitt b). — Gef. 13.60% bis 13.75% H<sub>2</sub>O (ber. 13.65). SCHEBLER u. ZETTNOW haben jedenfalls Kristalle untersucht, die einige Zeit an der Luft gelegen hatten. Man muß völlig klare Prodd. wählen, sie schnell abtrocknen und sofort wägen. WYROUBOFF.

f) BaWO<sub>4</sub>. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 835, Darst. (2) im Abschnitt f, α). — Nimmt man überschüssiges NaCl (z. B. auf 1 T. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> und 1½ T. BaCl<sub>2</sub> 2 T. NaCl), so werden die Kristalle größer und regelmäßiger. Man schmilzt in einem Porzellantiegel, der unter Zwischenfütterung von MgO in einem hessischen Tiegel steht, läßt langsam erkalten und zieht die l. Chloride durch W. aus. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 142).

Zu S. 835, hinter Darst. (3) im Abschnitt f, α). — Über die Darst. vgl. a. Cossa (*Ricerche chim. e minér.*, Torino 1881, 287).

Auf S. 836 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

g) *Baryumperwolframat.* BaO,2WO<sub>3</sub>,0,6H<sub>2</sub>O. — Eine Lsg. von K<sub>2</sub>O, 2WO<sub>3</sub>,40,4H<sub>2</sub>O in wenig H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird in überschüssige w. Lsg. von Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tropfenweise eingetragen. Der anfangs entstehende Nd. löst sich im überschüssigen Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wieder auf. Nach 1 Stunde fällt die Verb. aus. Noch später ausfallendes Salz ist nicht mehr homogen. Baryumparawolframat reagiert nicht mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibt mit Perwolframaten einen weißen Nd. — Weiß, kristallinisch. Unl. in W. Wird durch Säuren und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zers. B. KELLNER (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin 1909, 31*).

		KELLNER	
BaO	20.69		20.59
WO <sub>3</sub>	62.57	63.02	62.6
O + H <sub>2</sub> O	16.74	16.66	
<hr/>		<hr/>	
BaO,2WO <sub>3</sub> ,0,6H <sub>2</sub> O	100.00		
O	2.16	2.19	2.14

**G. Baryumborwolframate.** — Gleich hier hinter lies auf S. 839 [während die dort aufgeführten Verb. a) und b) nun d) und e) werden]:

a) 5BaO,24WO<sub>3</sub>,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,54H<sub>2</sub>O. — Tetragonal. a : c = 1 : 1.077. Kombination von o{111} mit c{001} und a{100}. (001):(111) =  $56^{\circ}43'$ ; (100):(111) =  $53^{\circ}48'$ ; (111):

(111) =  $72^{\circ}28'$ . Optisch positiv, schwach zweiachsig. Anscheinend isomorph mit  $\text{BaO}, 4\text{WO}_3, 9.5\text{H}_2\text{O}$ , das rhombisch mit größter Annäherung an tetragonale Symmetrie krist. 100 T. W. von  $12^{\circ}$  lösen 50 T. der Verb. COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338).

b)  $6\text{BaO}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 58\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der freien Säure [S. 1414] und einer zur Sättigung ungenügenden Menge Barytwasser. — Kristallmasse. Enthält wahrscheinlich Baryumwolframat. COPAUX.

a)		COPAUX			b)		COPAUX	
BaO	10.39	10.53			BaO	10.77	11.54	
WO <sub>3</sub>	75.48	75.55			WO <sub>3</sub>	76.17	75.34	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	1.05			B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82	0.85	
H <sub>2</sub> O	13.18	13.15	13.17		H <sub>2</sub> O	12.24	12.32	
$5\text{BaO}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 54\text{H}_2\text{O}$		100.00	100.28		$6\text{BaO}, 24\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 58\text{H}_2\text{O}$		100.00	100.05

c)  $4\text{BaO}, 19\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 30\text{H}_2\text{O}$ . — Man verd. 2 kg der sirupösen Lsg. (D. etwa 3) des Na-Salzes, die durch Kochen von Natriumparawolframat mit  $\frac{3}{4}$  T. Borsäure erhalten und durch fraktionierte Kristallisation möglichst von Polyboraten befreit ist [vgl. Verb. K, b) auf S. 827], etwas mit W., versetzt so lange mit kalt gesättigter  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., wie sich noch ein Nd. bildet (etwa 700 g  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ), filtriert den äußerst fein pulvrigen Nd. ab, wäscht mehrmals mit eiskaltem W. energisch nach, trägt ihn noch feucht in verd. HCl (1100 g in 3420 g W., das mit 380 g HCl, D. 1.19, versetzt ist) ein, dampft die Lsg. bis zur staubigen Trockne ein, nimmt nach dem Verschwinden des HCl-Geruchs mit W. auf, filtriert von der ziemlich reichlich ausgeschiedenen Wolframsäure ab, dampft zur Kristallisation ein und krist. mehrfach aus W. um. — Wasserhelle diamantglänzende Kristalle. Das technische Prod. hat einen gelben bis grüngelben Stich infolge ungenügenden Auswaschens des Nd. K. EBENHUSEN (*Über Borwolframate, Dissert., Bern 1905*, 37).

		EBENHUSEN				Mittel
BaO	10.90	10.84	10.80			10.82
WO <sub>3</sub>	78.26	78.12	78.16			78.14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.24			1.26	1.25	1.26
H <sub>2</sub> O	9.60	9.78	9.81			9.79
$4\text{BaO}, 19\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 30\text{H}_2\text{O}$		100.00				100.01

Ähnlich hat KLEIN die Verb. G, b) [S. 839] erhalten. EBENHUSEN.

Auf S. 840 lies im dritten Absatz:

**H. Wolfram, Baryum und Kohlenstoff.** a) *Baryumozowolframoxalat*. — Ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen. [Vgl. das  $\text{NH}_4$ -Salz (S. 1415).] MAZZUCHELLI u. INGILLERI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 30).

b) *Baryumwolframartrat*. — [Nun folgt der Abschnitt H. von S. 840.]

## Wolfram und Strontium.

A. *Strontiumwolframat*. a)  $\text{SrO}, 4\text{WO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . *Strontiummetawolframat*. — Zu S. 842, Abschnitt A, a). — Hinter „SCHEIBLER“ ist einzufügen: G. WYROUBOFF. —  $2E = 93^{\circ}40'$ . Schwach doppelbrechend. Dispersion sehr stark,  $\rho < v$ . Verliert an der Luft sehr schnell W. (sodaß nach einige Stunden langem Liegen 11.51 statt 12.24% erhalten werden), bleibt aber dabei glänzend und ziemlich durchsichtig. Außerordentlich l. in Wasser. — Gef. (bei 2 gut übereinstimmenden Verss.) 12.15%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 12.24). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 69).

e)  $\text{SrWO}_4$ . Normales Strontiumwolframat. — Zu S. 843, Darst. (2) im Abschnitt e). — Man verfährt wie beim  $\text{BaWO}_4$  [S. 1428]. MICHEL.

Auf S. 843 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

f) *Strontiumperwolframat*.  $\text{SrO}, 2\text{WO}_3, 0,6\text{H}_2\text{O}$ . — Eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $2\text{WO}_3, 4\text{O}, 4\text{H}_2\text{O}$  in wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird mit etwas überschüssiger Lsg. von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  versetzt und 2 bis 3 Stunden bei etwa  $50^\circ$  eingengt. — Ölige farblose Fl., die auch nach mehreren Tagen nicht erstarrt, es sei denn unter Verlust von Sauerstoff. KELLNER (*Dissert.*, 33).

KELLNER			
$\text{SrO}$	14.98		14.72
$\text{WO}_3$	67.08	66.99	67.3
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	17.94	17.69	
$\text{SrO}, 2\text{WO}_3, 0,6\text{H}_2\text{O}$	100.00		
O	2.31	2.23	2.28

### Wolfram und Calcium.

A. *Calciumwolframate*. a)  $\text{CaO}, 4\text{WO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . *Calciummetawolframat*. — Zu S. 845, Abschnitt A, a). — Man sättigt Metawolframsäure mit  $\text{CaCO}_3$ , dampft die Fl. bis fast zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade ein und kristallisiert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Farblose sehr schöne Kristalle, vollkommen durchsichtig, wenn die Fl. kein  $\text{CaSO}_4$  enthält. Triklin pinakoidal, vom Ansehen tetragonaler Bipyramiden.  $a : b : c = 1.007 : 1 : 1.3694$ .  $\alpha = 91^\circ 2'$ ,  $\beta = 93^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ 16'$ .  $o\{111\}$ ,  $p\{1\bar{1}1\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$ , mit Abstumpfung der Ecken durch  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ . Meist Zwillinge nach c.  $(100) : (010) = 89^\circ 41'$ ,  $(100) : (001) = 87^\circ 0'$ ,  $(010) : (001) = 88^\circ 58'$ ,  $(111) : (010) = 51^\circ 6'$ ,  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 76^\circ 40'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1}) : (010) = 50^\circ 29'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1}) : (010) = 50^\circ 3'$ ,  $(111) : (001) = 60^\circ 22'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1}) : (001) = 61^\circ 30'$ ,  $(111) : (001) = 63^\circ 37'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) = 79^\circ 28'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) = 54^\circ 53'$ ,  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 4^\circ 9'$ . Messungen annähernd. Schwache negative Doppelbrechung.  $2E = 115^\circ$ . Starke, deutlich geneigte Dispersion,  $\rho > \nu$ . [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 609).] Luftbeständig. Verliert bei  $105^\circ$  7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 10.83%, ber. 10.82), beim Glühen 10 Mol. (gef. 15.43%, ber. 15.46). G. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 88).

e)  $\text{CaWO}_4$ . Normales Calciumwolframat. — Zu S. 846, hinter Darst. (2) im Abschnitt e). — <sup>2a</sup>) Man mischt die Lsg. von 10 g  $\text{CaCl}_2$  (wasserfrei) in 3 l W. mit 1 cm konz. HCl, erhitzt im Kolben im Wasserbade und tropft sehr langsam eine Lsg. von 3.5 g krist. gewöhnlichem Natriumwolframat zu. Allmählich setzen sich auf den Kolbenwandungen Kristalle an, die aber für kristallographische Best. zu klein sind. Durch Verwendung von mehr HCl werden die Kristalle größer, färben sich aber während des Vers. intensiv gelb. Nur einmal veränderten sie sich in der 10 cm HCl enthaltenden Fl. wenig und konnten mkr. geprüft werden. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 26, (1903) 112). — <sup>2b</sup>) Man löst aus Wolframit hergestellte Wolframsäure in  $\text{NH}_3$ , filtriert vom Rückstand (Metawolframate und etwas  $\text{SiO}_2$ ) ab, fällt die fast neutralisierte Lsg. mit  $\text{CaCl}_2$ -Lsg., bis sich kein Nd. mehr bildet, säuert ganz schwach an, nutsch ab und wäscht aus. L. WEISS mit A. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 314).

Zu S. 846, nach Darst. (3) im Abschnitt e). — <sup>3a</sup>) Man verfährt wie bei  $\text{BaWO}_4$  [S. 1428]. L. MICHEL.

Zu S. 846, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Nach (<sup>2a</sup>) farblose quadratische Pyramiden, von etwa 0.06 mm Durchmesser, zuweilen nach  $p\{001\}$  abgeplattet. Optisch einachs.  $D^{15} 5.542$ . DE SCHULTEN. Nach (<sup>2b</sup>) rein weißes fein körniges Pulver. WEISS mit MARTIN.

Zu S. 846, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Leuchtet unter dem Einfluß von Röntgen- und Ra-Strahlen. [Einzelheiten im Original.] K. ENDELL (*Sprechsaal* **44**, 185; *C.-B.* **1911** I, 1456).

Zu S. 846, Z. 7 v. u. — Am Scheelit wird sehr leicht Kathodolumineszenz erregt. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **13**, (1904) I, 301; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 59).

Auf S. 847 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

Nach (2<sup>a</sup>) gef. 19.28% CaO, 80.05 WO<sub>3</sub>, Summe 99.33 (ber. 19.44, 80.56). DE SCHULTEN. — Analyse von Scheelit: F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 107).

f) *Calciumperwolframat*. 3CaO, 6WO<sub>3</sub>, 8O, 8H<sub>2</sub>O. — Zu einer Lsg. von Natriumparawolframat und normalem Natriumwolframat, die Na<sub>2</sub>O und WO<sub>3</sub> im Verhältnis 1 : 2 enthält, wird in der Wärme konz. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. gegeben. Nach einigen Stunden fällt die Verb. aus. Ca-Salze liefern keinen Nd. mit Perwolframat. Calciumparawolframat ist ll. in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Lsg. gibt eine amorphe M., nicht Verb. f). — Feiner weißer Nd. L. in W. mit schwach saurer Reaktion. KELLNER (*Dissert.*, 34).

KELLNER			
CaO	9.17	8.95	
WO <sub>3</sub>	76.02	75.68	75.91
O + H <sub>2</sub> O	14.81		14.98
3CaO, 6WO <sub>3</sub> , 8O, 8H <sub>2</sub> O 100.00			
O	6.97	7.03	7.1

D. *Calciumborwolframate*. — Gleich hier hinter lies auf S. 847 [die dort stehende Verb. wird b)]:

a) 5CaO, 24WO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 44H<sub>2</sub>O. — Durch Sättigen der freien Säure mit einem Überschuß von CaCO<sub>3</sub> und Konzentrieren der Fl. — Triklin. a : b : c = 1.357 : 1 : 1.524; α = 82°20'; β = 101°42'; γ = 94°44'. (001) : (101) = \*54°18'; (001) : (100) = \*78°50'; (101) : (011) = \*65°10'; (110) : (011) = 42°12'; (001) : (011) = \*50°53'; (110) : (110) = 73°17'; (100) : (110) = 51°23'; (001) : (110) = 76°36'; (110) : (100) = 55°20'; (110) : (112) = 55°12'; (110) : (101) = 55°36'; (001) : (112) = 48°12'. Sll. in W. — Gef. 4.25% CaO, 11.94 H<sub>2</sub>O (ber. 4.17, 11.80). COPAUX.

Auf S. 847 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

D<sup>a</sup>. *Calcium, Wolfram und Kohlenstoff*. a) *Calciumwolframoxalat*. — Aus einer gesättigten Lsg. von Kaliumwolframoxalat durch CaCl<sub>2</sub>. — Weißer flockiger Nd. MAZZUCHELLI u. INGHILLERI (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 30; *C.-B.* **1908** II, 931).

b) *Calciumozowolframoxalat*. CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. — Aus a) durch Verühren mit wenig W. bei Ggw. von etwas überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Fällen mit A. — Gef. 14.5% CaO, 21.9 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 60.0 WO<sub>3</sub>, 4.07 O (ber. 14.2, 22.3, 58.9, 4.06). MAZZUCHELLI u. INGHILLERI.

## Wolfram und Magnesium.

A. *Magnesiumwolframate*. a) MgO, 4WO<sub>3</sub>, 8H<sub>2</sub>O. *Magnesiummetawolframat*. — Im letzten Abschnitt auf S. 848 ist entsprechend einzufügen. — Darst. wie SCHEIBLER auch G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 71). — Große sehr klare Tafeln mit verhältnismäßig gut spiegelnden Flächen. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.6763 : 1 : 0.7792; β = 106°43'. Tafeln nach c{011}, verlängert nach der a-Achse, mit b{010}, q{011}, m{110}, a{100}, letzteres immer gekrümmt und wie schiefrig. (110) : (010) = \*57°4', (011) : (010) = \*53°16', (110) : (001) = 76°2', (011) : (110) = 58°45', (011) : (110) = \*82°26'. Isomorph mit dem Zink- und Nickelmetawolframat.

Positiv doppelbrechend.  $2V = 77^{\circ}50'$ ;  $\beta = 1.74$ . Schwache Dispersion,  $\rho < \nu$ . Luftbeständig. Verliert bei  $105^{\circ}$  2 Mol.  $H_2O$  (gef. 3.85%, ber. 4.00), beim Glühen 8 Mol. (gef. 12.88%, ber. 12.95). L. in etwa 0.3 T. W., etwas weniger l. als Zink- und Nickelmetawolframat. WYROUBOFF.

e)  $MgWO_4$ . Normales Magnesiumwolframat.  $\alpha$ ) Wasserfrei. — Zu S. 849, Z. 2 von Abschnitt e,  $\alpha$ ). — Man verwendet, wie bei  $BaWO_4$  [s. S. 1428], NaCl im Überschuß. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 142).

Auf S. 850 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

f) *Magnesiumperwolframat*.  $2MgO, 4WO_3, 6O, 9H_2O$ . — 60 g Magnesiumparawolframat (gewonnen durch Umsetzung von Natriumparawolframat mit  $MgSO_4$ ) werden in 160 bis 180 g 20%ig.  $H_2O_2$  bei mäßiger Wärme gelöst. Ausscheidung über Nacht. Ausbeute sehr gering, etwa 3 bis 4 g. Magnesiumparawolframat reagiert mit  $H_2O_2$  leichter als das Calciumsalz. Bei Umsetzung von  $MgSO_4$  mit Parawolframat fällt f wegen der leichten Löslichkeit nicht aus. — Weiße Kriställchen vom Aussehen des Ammoniummagnesiumphosphats. Ll. in W. Rk. schwach sauer. KELLNER (*Dissert.*, 35).

KELLNER			
$MgO$	6.37		
$WO_3$	73.25	73.42	73.15
$O + H_2O$	20.38		20.71
$2MgO, 4WO_3, 6O, 9H_2O$	100.00		
O	7.58	7.7	7.59

E. *Magnesiumborwolframate*. — Gleich hier hinter lies auf Z. 1 von S. 850 [die dort stehende Verb. wird b]):

a)  $5MgO, 24WO_3, B_2O_3, 42H_2O$ . — Krist. schlecht in der Kälte, etwas besser gegen  $40^{\circ}$ , aber auch dann nur in mangelhaft ausgebildeten Kristallen. Luftbeständig, doppelbrechend. Sil. — Gef. 2.98%  $MgO$ , 1.05  $B_2O_3$ , 11.47  $H_2O$  (ber. 3.06, 1.06, 11.46). COPAUX.

## Wolfram und Beryllium.

Hier hinter lies auf S. 851:

A. *Berylliummetawolframat*. — [Nun folgen Z. 3 bis Z. 1 v. u. auf S. 851.]

B.  $xBeO, yBe(NO_3)_2, zBeWO_4$ . — Beim Vermischen einer Lsg. von Natriumwolframat mit  $Be(NO_3)_2$  fällt ein komplexes Salz mehr oder weniger basischen Charakters. — Ll. in Säuren. — Gef. 24.61%  $BeO$ , 57.26  $WO_3$ . TANATAR u. KUROWSKI (*J. russ. phys. Ges.* 41, 813; C.-B. 1909 II, 1839).

C.  $xBeO, yBeCl_2, zBeWO_4$ . — Beim Vermischen einer Lsg. von Natriumwolframat mit  $BeCl_2$  fällt ein Salz von mehr oder weniger basischem Charakter. — Unl. in W. und organischen Mitteln, wl. in Säuren. — Gef. 14.55%  $BeO$ , 79.30  $WO_3$ . TANATAR u. KUROWSKI.

## Wolfram und Aluminium.

A. *Wolframaluminium*. — Gleich hier hinter lies auf S. 852:

a) *Allgemeines und Verschiedenes*. — Ein Gemenge von fast reiner, zuvor sorgfältigst getrockneter Wolframsäure (mit ungefähr 2%  $SiO_2$  und Spuren von Fe) und Al wird mit einer Zündmasse aus 80%  $BaO_2$  und 20% Al zur Rk. gebracht. Die Entflammungsgrenze hat ein Gemisch, das theoretisch zu

WAl<sub>6</sub> führt. Wendet man Mengen, die zu WAl bis WAl<sub>5</sub> führen müßten, an, so erhält man sehr reichliche lamellenförmige, mit dünner Schicht Al bedeckte, sehr matt scheinende Kristalle, die immer zwischen dem König und dem Korund besonders an der Peripherie liegen. Die Kristalle, die der Formel WAl<sub>4</sub> entsprechen, sind mit den von WÖHLER [S. 852] dargestellten identisch. Wendet man WAl und W<sub>5</sub>Al entsprechende Mengen an, so erhält man nadlige, sehr leicht brennbare, im allgemeinen reine Kristalle WAl<sub>3</sub>, die an der Oberfläche des Königs prächtige Haufen bilden, aber niemals in reichlicher Menge. Die Metallkönige enthalten im allgemeinen sehr wenig freies Al. — Verwendet man WO<sub>2</sub> (durch Einw. von H auf WO<sub>3</sub>), so erhält man herabgedrückte Entflammungsgrenze, weniger große Verluste, besser ausgebildete Könige, aber viel seltener B. von Kristallen. Die sehr heftige Rk. bei Anwendung von Thermit-Al in Pulverform lieferte kein Ergebnis. L. GUILLET (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) 222, 228).

Von O bei gewöhnlicher Temp. und unter Rotglut nicht angreifbar; bei Rotglut schnelle B. von WO<sub>3</sub>, blauem Oxyd und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cl greift bei gewöhnlicher Temp. nicht an; bei ungefähr 300° bilden sich AlCl<sub>3</sub> und WCl<sub>6</sub>, die sich verflüchtigen. Sd. W. wirkt langsam ein, wobei sich die Kristalle mit dünner Oxydschicht bedecken, die vor weiterer Veränderung schützt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greift sehr langsam an. Ebenso verhält sich HCl, außer gegen WAl<sub>4</sub>, das sich beim Aufkochen lebhaft löst. Konz. sd. HNO<sub>3</sub> reagiert langsam, aber WO<sub>3</sub> wird durch das Al zu blauem Oxyd reduziert. Schließlich vollständige Oxydation und B. von WO<sub>3</sub>. KOH zers. nicht in der Kälte, aber in der Wärme, desto schneller, je größer der Gehalt an Al ist. GUILLET (*a. a. O.*, 231). [Im übrigen vgl. bei den einzelnen Verbb.]

*Partinium*, das (besonders in Frankreich) beim Automobilbau verwendet wird, ist eine in Colorado erzeugte W-Al-Legierung. L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 283); nach *Bull. Colorado School Mines*, Januar 1906.

b) W<sub>2</sub>Al. — Aus einem Gemenge von 2385 g WO<sub>3</sub> und 615 g Al (entsprechend W<sub>5</sub>Al). — Schwärzlich kristallinisches Kristallpulver. D.<sup>20</sup> 12.75 (ber. (D.w = 18.7) 13.06). Königswasser greift nicht an. [Wegen der übrigen Eigenschaften siehe a.)] — Gef. 93.65, 93.93, 93.43% W (ber. 93.16). GUILLET (*a. a. O.*, 230).

c) WAl<sub>3</sub>. — [Vgl. a. unter a.)] — Aus einem Gemenge von 2385 g WO<sub>3</sub> und 624 g Al (entsprechend W<sub>4</sub>Al). — Wenig reichliche Kristalle; gestreifte, anscheinend quadratische Prismen. D.<sup>20</sup> 6.31 (ber. 6.38 (D.w = 18.7)). Königswasser zersetzt langsam. — Gef. 69.85 bzw. 70.32% W (ber. 69.44). GUILLET.

d) WAl<sub>4</sub>. — Zum ersten Absatz auf S. 852. — [Vgl. a. unter a.)] — Aus einem Gemenge von 1764 g WO<sub>3</sub> und 1.236 g Al (entsprechend WAl<sub>4</sub>). Mit verd. HCl gewaschen. — Reichliche Kristalle, lamellenförmig, manchmal bis 3 cm im Quadrat; häufig mit einer dünnen Schicht Al bedeckt, die sehr leicht durch sehr verd. HCl entfernt ist. D.<sup>20</sup> 5.56 (ber. 5.62 (D.w = 18.7)). Königswasser zers. sehr schnell. GUILLET.

*Auf S. 852 lies nach Abschnitt A.:*

B. Wolfram, Aluminium und Sauerstoff. B<sup>1</sup>. *Aluminiowolframsäure*. — Konnte in Lsg. durch Zers. des Mercurosalzes mit weniger als der erforderlichen Menge HCl und Abfiltrieren von HgCl und überschüssigem komplexen Mercurosalz erhalten werden. — Beim Verdampfen der Lsg. tritt auch bei Zimmer-Temp. Zers. ein. Reagiert gegen Methylorange sauer, verdrängt CO<sub>2</sub> aus Bikarbonat-Lsg. und gibt mit 50%ig. oder stärkerem A. eine beim Stehen durch teilweise Reduktion des WO<sub>3</sub> sich blau färbende

Lsg. Durch Einführung von Pentoxyden können komplexe Verb. erhalten werden. DANIELS (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1846; *C.-B.* **1909** I, 631).

B<sup>2</sup>. *Aluminiumwolframate*. — [Nun folgt der Abschnitt B. von S. 852.]

Auf S. 853 lies hinter Abschnitt C.:

D. *Ammoniumaluminicophosphorwolframat*.  $9(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 13\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Lsg. B<sup>1</sup>) durch konz. Orthophosphorsäure-Lsg. oder durch überschüssiges  $\text{NH}_3$  enthaltende Ammoniumphosphat-Lsg. Kann durch Lösen in viel W. gereinigt werden. — Etwas leichter l. in h. als in k. W. Nach der Entfernung aus der Mutterlauge schwierig, aber vollständig l., erst beim Kochen in mehr W. als für eine gesättigte Lsg. erforderlich ist. DANIELS.

			DANIELS	
$9(\text{NH}_4)_2\text{O}$	468	13.14	13.30	13.24
$2\text{Al}_2\text{O}_3$	204	5.72	5.58	5.62
$9\text{WO}_3$	2088	58.62		
$4\text{P}_2\text{O}_5$	568	15.95	15.66	15.73
$13\text{H}_2\text{O}$	234	6.57	6.39	
$9(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 13\text{H}_2\text{O}$		3562	100.00	

E. *Aluminiumborwolframat*. — [Nun folgt Abschnitt D. von S. 853.]

F. *Wolfram, Aluminium und Baryum*. a) *Baryumaluminicowolframat*.  $8\text{BaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Wird durch  $\text{BaCl}_2$  aus der Lsg. von D.) gefällt. Die  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. darf nicht mehr als eine Spur  $\text{HCl}$  enthalten. — Weißes Pulver. So wl., daß das Filtrat davon durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht mehr gefällt wird. Nach dem Trocknen unl. in Säuren. Beim Kochen (10 bis 15 Min.) mit konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser etwas zersetzt. DANIELS.

		DANIELS	
$\text{BaO}$	34.64	34.80	34.76
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.89	2.82	2.73
$\text{WO}_3$	58.87		
$\text{H}_2\text{O}$	3.56		3.61
$8\text{BaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$		99.96	

Die Mutterlauge enthält wahrscheinlich ein oder mehrere andere Aluminicophosphorwolframate, doch konnte beim Eindampfen keine Verb. von bestimmter Zus. erhalten werden. DANIELS.

b) *Baryumaluminicophosphorwolframat*.  $4\text{BaO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Aus D.) durch Zusatz von überschüssiger  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., Waschen mit  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  zur Entfernung von basischen Ba-Salzen und mit W. — Weißes Pulver. Swl. in W., ll. in sehr verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ . DANIELS.

			DANIELS	
$4\text{BaO}$	564	16.02	16.28	15.98
$2\text{Al}_2\text{O}_3$	204	5.86		5.79
$9\text{WO}_3$	2088	60.56		
$4\text{P}_2\text{O}_5$	568	16.03	15.91	15.88
$3\text{H}_2\text{O}$	54	1.55		
$4\text{BaO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$		3478	100.02	1.67

## Wolfram und Silicium.

I. *Wolframsilicide*. — Gleich hier hinter lies auf S. 853, Z. 6 v. u.:

A. *Allgemeines*. a) *Darstellung*. — 1. Im elektrischen Ofen sind wegen der Flüchtigkeit des W und des  $\text{WO}_3$  eisenfreie Verb. nicht zu erhalten. Man muß also in Ggw. von etwas Fe arbeiten. Auch die Darst. eisenhaltiger Prodd. ist sehr

schwierig, da die reichen Fe-W-Legierungen im Lichtbogen flüchtig sind. Eine kleine Menge Fe kann aus dem Endprod. leicht entfernt werden, weil die Eisensilicide l. in HFl sind, die Wolframsilicide nicht. R. FRILLEY (*Rev. Mét.* 8, (1911) 502). — 2. Man reduziert  $\text{SiO}_2$  durch C auf einem Bade von Wolfram. Das Verf. ist praktisch. Man muß aber im Anfange sehr schnell und bei niedriger Spannung arbeiten, indem man den Kohlentiegel sofort hoch mit dem Gemenge von  $\text{SiO}_2$  und C anfüllt. Dann steigert man die Spannung allmählich auf die zur Reduktion nötige von 35 bis 40 Volt. a) Aus 1000 T.  $\text{SiO}_2$ , 500 C, 200 W wurde erhalten ein Prod. mit 57.60% W, 38.38 Si, 9.02 Fe; auch eins mit 61% Si; b) aus 800 T.  $\text{SiO}_2$ , 320 C, 200 W ein Prod. mit 57.22% W, 33.64 Si, 8.44 Fe; c) aus 800 T.  $\text{SiO}_2$ , 400 C, 200 W ein Prod. mit 71.00% W, 18.64 Si, 9.80 Fe. (Durch Schmelzen dieser vier Legierungen miteinander sind die Prodd. mit den weiter unten angegebenen Eigenschaften gewonnen worden.) FRILLEY. — 3. Man schm. W mit 92% ig. Siliciumeisen. 1000 T. des ersteren und 600 des letzteren liefern ein Prod. mit 66.10% W, 20.50 Si, 12.90 Fe. Das Verf. ist schwierig, wenn man Verluste an W vermeiden will. Man muß unter einer dicken Decke von  $\text{CaSiO}_3$  o. ä. arbeiten. FRILLEY. — 4. Man reduziert  $\text{WO}_3$  im elektrischen Ofen durch Aluminiumsilicid (mit 94% Si). So lassen sich, allerdings unter ziemlich beträchtlichem Verlust an W, Prodd. erhalten, die durch Waschen mit HCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und HFl bestimmte Verb. liefern. Der kleine metallisch glänzende König hatte 68.20% W, 11.18 Si, 18.25 Al, 1.15 Fe. FRILLEY. — 5. Erhitzen von  $\text{WO}_3$  mit C in Ggw. eines Gemenges von  $\text{SiO}_2$  und C lieferte unter Verflüchtigung des  $\text{WO}_3$  nur ein wenig Siliciumeisen. FRILLEY. — 6. Erhitzen von  $\text{WO}_3$  (500 T.) mit SiC (250 T.) im elektrischen Ofen führt nicht zum Ziel. Man erhält ein Magma aus außerordentlich harten, sehr glänzenden, irisierenden Teilchen. Erhitzt man ein Gemenge aus 1 Mol.  $\text{WO}_3$ , 1 Mol. SiC (99.2% ig) und 1 At. Kohle (94% ig) mit einem Gemenge von CaO und MgO (1 T. auf 285.5 T.), so entwickelt sich bei 1060° reichlich CO. Bei 1650° behalten die Kugelchen 15 Min. ihre Form, fritten, werden innen schwarz, außen durch oberflächliche Oxydation verschiedenfarbig, von Goldgelb zu Grün zu Blau. Anfang der B. eines Silicids zeigt sich nicht. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 761).

b) *Eigenschaften.* — Die Prodd. mit 5% bis 10% Si sind gelblich, matt, sehr schwer schmelzbar; die mit 10% bis 20% stahlgrau, sehr hart, sodaß sie leicht Glas und Achat ritzen, unter dem Hammer leicht spaltbar und zu zerkleinern; die mit 20% bis 40% glänzend, leicht in dünne schöne Lamellen spaltbar, viel leichter schmelzbar; die mit 40% bis 60% körnig und von bläulichem Farbenton; die mit mehr als 60% vom Aussehen des geschm. Wolframs. — An der Luft oxydieren sich oberflächlich, mehr in der Hitze die Prodd. mit 0 bis 18% Si, während die reicheren bei 1200° keine Spur von Oxydation zeigen. Cl greift bei Rotglut an. Br und J scheinen bei 500° nicht einzuwirken. Schm. Alkalihydroxyde und -karbonate greifen die Prodd. mit weniger als 18% Si sehr langsam an; letztere die Prodd. mit mehr als 35% Si ziemlich leicht. Ein Gemenge von Alkalikarbonaten und  $\text{KNO}_3$  wirkt auf die Prodd. mit 18% bis 35% Si schwer und nur teilweise. Schm.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  greift an.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl reagieren nicht. Königswasser nur auf die Prodd. mit weniger als 18% Si, und zwar unvollständig. HFl greift nur sehr oberflächlich an, löst aber leicht im Gemenge mit  $\text{HNO}_3$  unter B. von Wolframsäure. FRILLEY (*a. a. O.*, 504).

B. *Einzelne Verbindungen.* a) *Allgemeines.* — Die Kurve der spez. Geww. [diese, die der umgekehrten Werte der Dichten und der Mol.-Vol. im Original; die absol. Werte der Dichten sind, da die Prodd. Fe enthalten, ohne besonderes Interesse] zeigt zwei Knickpunkte in der Nähe von 19% und 31% Si, die den Verb.  $\text{W}_2\text{Si}_3$  und  $\text{WSi}_3$  (ber. 18.80 und 31.34% Si) entsprechen, und einen Punkt bei etwa 23% Si, für den die Kurve und die Hyperbole parallel sind; er deutet auf die Verb.  $\text{WSi}_2$  (ber. 23.25% Si). Das Diagramm der umgekehrten Werte der spez. Geww. hat drei den Verb.  $\text{W}_2\text{Si}_3$ ,  $\text{WSi}_2$  und  $\text{WSi}_3$  zukommende Winkelpunkte.

Auf dem Diagramm der Mol.-Vol. erscheint der  $W_2Si_3$  entsprechende Knickpunkt nicht. FRILLEY (*a. a. O.*, 505).

b)  $W_2Si_3$ . — So lies auf S. 853 unter A., Z. 5 v. u.; und ergänze zu Z. 1 v. u. — Aus dem nach (2) unter A,a) erhaltenen Prod. mit 75.46% W, 10.10 Si und 13.52 Fe (D. 13.35) durch Behandeln mit HCl und dann mit sd. Königswasser. FRILLEY (*a. a. O.*, 509).

c)  $WSi_2$ . — So lies auf S. 854 unter B., und ergänze zu Z. 11 in diesem Abschnitt. — Kann aus den nach A,a) erhaltenen Prodd. nicht isoliert werden. FRILLEY.

d)  $WSi_3$ . — Man behandelt das nach (2) unter A,a) erhaltene Prod. mit 51.60% W, 38.38 Si und 9.02 Fe nach dem Zerstoßen und Durchsieben durch ein Sieb Nr. 100 mit konz. HFl zur Entfernung des Eisensilicids, mit konz. h. NaOH-Lsg. zum Lösen des graphitischen Si und mit verd. HFl zur Entfernung des  $SiO_2$ , das sich beim vorhergehenden Angriff gebildet haben kann. — Weiße glänzende kleine Kristalle. Cl greift bei Rotglut an, schm. NaOH langsam, das schm. Gemisch der Alkalikarbonate leicht, das Gemenge von  $HNO_3$  und HFl heftig.  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , HFl, HCl wirken nicht ein. FRILLEY.

FRILLEY			
W	68.66	67.09	68.10
Si	31.34	33.81	31.98
(Fe)		0.95	0.50)
$WSi_3$	100.00	101.85	100.58

**II. Silicowolframsäuren.** A.  $SiO_2, 12WO_3, 24H_2O$ . *Bzw.*  $4H_2O, SiO_2, 12WO_3, 20H_2O$ . — Zu S. 855, Ende des ersten Absatzes. — Statt „C.-B. 1908 II, 1372“ lies „C.-B. 1908 I, 1372“.

Zu S. 855, Z. 15 im zweiten Absatz. — Cl, das  $SCl_2$ -Dämpfe mit sich führt, entfernt bei  $150^0$  bis  $280^0$  (zuletzt 5 Min. in Cl auf  $550^0$  bis  $600^0$  erhitzt) W völlig. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 92).

Zu S. 855, Ende von Abschnitt A. — Gef. in der nach COPAUX bereiteten und geglühten Verb., also in  $SiO_2, 12WO_3$ : 2.00, 2.01, 2.14, 2.16, 2.16%  $SiO_2$  (ber. 2.11), 97.57  $WO_3$  (bei der dritten Analyse) (ber. 97.88). BOURION.

B.  $SiO_2, 12WO_3, 26$  und  $33H_2O$ . *Bzw.*  $4H_2O, SiO_2, 12WO_3, 22$  und  $29H_2O$ . — So lies im letzten Absatz auf S. 855 und dann hinter „Kieselwolframsäure“ weiter:

a) *Allgemeines und Säure mit verschiedenem Gehalt an  $H_2O$ .* — Hierzu c) von S. 857. [a) auf S. 855 wird b), b) auf S. 856 c.)] — Ist achtbasisch, MARIIGNAC, A. ROSENHEIM (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 696), vierbasisch [vgl. weiter unten]. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 226). — Man löst Natriumwolframat des Handels in der drei- bis vierfachen Menge w. W., filtriert, fügt nach und nach unter Rühren  $HNO_3$  hinzu, bis der Nd., der sich jedesmal bildet, sich nur noch schwierig löst, trägt in kleinen Mengen nach und nach frisch bereitete (aus  $Na_2SiO_3$ -Lsg. und  $HNO_3$  in der Kälte) gelatinöse Kieselsäure ein (wenn die Fl., in der sie schwimmt, nicht zu sauer ist, mit dieser, sonst nach Dekantieren und Aufgießen von W.), erhitzt ein bis zwei Stunden unter Ersatz des verdampfenden W., bis eine Probe durch überschüssige HCl oder  $HNO_3$  nicht mehr gefällt wird (zu starkes und zu langes Erhitzen gibt Beimengung der Verb. C. [S. 858]), wobei man durch Zusatz von etwas  $HNO_3$  die Fl. schwach sauer hält, filtriert von überschüssiger Kieselsäure ab, verdünnt mit W., fällt mit überschüssiger konz. und w. Lsg. von  $HgNO_3$  (in der Wärme wird

der hellgelbe Nd. dicht und setzt sich sofort ab;  $\text{HgNO}_3$  muß frei von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  sein, weil bei Ggw. des II. Mercurisilicowolframats sich der Nd. schlecht absetzt), wäscht den Nd. durch Dekantieren, zers. ihn in der Wärme durch  $\text{HCl}$  (bis die gelbe Farbe völlig verschwunden ist), filtriert und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Hat man einen zu großen Überschuß von  $\text{HCl}$  genommen, so bildet sich etwas Wolframsäure, die beim Lösen von B, b) mit durch das Filter geht. In diesem Falle läßt man die Lsg. mehrere Tage stehen und dekantiert. — Die beiden letzten Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (etwa 1%) entweichen erst bei  $370^\circ$ , worauf sofort Zers. in  $\text{WO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  erfolgt, während bis  $370^\circ$  die Verb. alle ihre Eigenschaften bewahrt. Also ist die Säure vierbasisch. [Vgl. a. S. 857.] —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. erst bei längerem Kochen teilweise. Sehr viel  $\text{HCl}$  zers. ein wenig. Die Verb. zers. leicht Nitrate und Chloride. Wird, wie die Wolframsäure, durch leicht oxydable Körper reduziert, sodaß die Salze der niederen Oxyde des Fe, Cu, U usw. nicht existieren. Die Fl. wird ohne Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  violett, beim Verdunsten an der Luft allmählich farblos unter B. der Salze der höheren Oxyde. WYROUBOFF.

b) *Mit 26 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}, 24\text{H}_2\text{O}$ .* — [b) statt a) auf S. 855.] — Zu S. 855, Z. 5 v. u. — 3. Man löst den wie vorher erhaltenen Abdampfdruckstand in W. und kristallisiert über  $40^\circ$ . WYROUBOFF (*a. a. O.*, 231). — 4. Besser versetzt man mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  und kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. WYROUBOFF.

Zu S. 855, Z. 3 v. u. — Dieselbe Kombination wie S. 855, aber mit vorherrschendem  $c\{111\}$ . Zwillinge nach  $r\{100\}$ . Ziemlich stark (negativ) doppelbrechend. Chemisch und physikalisch isomorph mit den Erdalkalisilicowolframaten (auch Li) mit 24 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . WYROUBOFF.

c) *Mit 33 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}, 31\text{H}_2\text{O}$ .* — [c) statt b) auf S. 856.] — Zu S. 856, Z. 6 v. u. — 5. Man löst den wie vorher erhaltenen Abdampfdruckstand in W. und kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 230).

Zu S. 856, Z. 3 v. u. — Außerordentlich wenig (positiv) doppelbrechend. WYROUBOFF.

d) *Salze.* — Zu S. 857, Anfang dieses Abschnitts. — Die Säure B.) bildet Salze mit allen ein-, zwei- und dreiwertigen Metallen, während die Oxyde  $\text{RO}_2$  Verb.  $\text{RO}_2, 12\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  geben. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 230).

Zu S. 857, Z. 6 v. u. — Zers. nur die Karbonate der Alkalien (in der Hitze selbst, wenn die achtbasische Sättigung überschritten ist, wobei die Silicowolframsäure teilweise zers. und saure Wolframate gebildet werden), der Erdalkalien und des Mg. In letzterem Falle (und bei anderen Metallen der Mg-Reihe) kommt man nur bis zu  $2\text{R}^{\text{II}}\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ , selbst wenn man  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in der Hitze verwendet. — Die neutralen oder sauren Salze [nach der Bezeichnung im Hauptteil sind beide Arten sauer] kristallisieren mit seltenen Ausnahmen leicht und sind außerordentlich l. in Wasser. Die basischen Salze kristallisieren nicht oder geben (wie die des K und Na) ein Magma von unbestimmbaren Kristallen. Sie sind wl. oder unl. mit Ausnahme der des Li, Ca, Mg und der aller dreiwertigen Metalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 228, 230).

Zu S. 857, Z. 2 v. u. — Die Silicowolframate der Sesquioxide verlieren bei  $105^\circ$  22 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (bezogen auf 1 Mol.  $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3$ ). Bei andern hat der Verlust an W. bei  $105^\circ$  keine Bedeutung, ist vielleicht auch eine ständige Funktion der Temp. Alle werden bei Dunkelrotglut wasserfrei. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 235).

Zu S. 858, Ende des ersten Absatzes. — In der Lsg. fällt  $\text{NH}_3$  nicht die Salze des Al, Cr und Fe, Oxalsäure nur sehr unvollkommen die des Y und Ce,

$H_2SO_4$  selbst in großem Überschuß die des Ba nicht vollständig.  $HgNO_3$ , das möglichst neutral ist, fällt in verd. (1 g Silicowolframat in 50 ccm W.) k. Lsg. die Silicowolframsäure vollständig, wenn man sofort filtriert. Bei höherer Temp., größerer Konz. und längerer Einw. der Fl. auf den Nd. bildet sich immer mehr l. Mercurisilicowolframat. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 232). — Außerordentlich l. in A. und in Ae. zu sehr beständigen und im allgemeinen gut kristallisierten Verbb., die nähere Unters. verdienen. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 230). — Die einwertigen Metalle geben Salze mit höchstens 20 Mol.  $H_2O$ , die in keiner Hinsicht isomorph sind (K, Rb, Tl oder Na und Ag liefern Salze, die durchaus verschieden hydratisiert sind und in ihren ganzen physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander abweichen), und deren Löslichkeit mit dem Wachsen des At.-Gew. des Metalls sehr schnell abnimmt. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 238). — Die Salze der zweiwertigen Metalle und des Li haben höchstens 29 Mol.  $H_2O$ . In der Gruppe der Erdalkalimetalle (und des Li) sind geometrisch und optisch untereinander isomorph die Salze mit 24 Mol.  $H_2O$  beim Ba, Li und Ca einerseits, die mit 16 Mol.  $H_2O$  beim Ba und Sr andererseits. Das Salz des Ca mit höchstem Gehalt an  $H_2O$  ist unähnlich dem entsprechenden des Sr: ersteres ist pseudorhomboedrisch, außerordentlich wenig doppelbrechend und positiv; letzteres rhomboedrisch, mit mittlerer und negativer Doppelbrechung. Die beiden Salzen stellen die Verbindungsglieder zur Gruppe der Salze des Ce und des Mg dar. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 257). Ce, La und Di [die WYROUBOFF als zweiwertig ansieht] geben in Form ihrer Oxyde oder Karbonate mit Silicowolframsäure nur normale Salze, basische (fast unl. gelatinöse Ndd.) indirekt durch doppelte Umsetzung mit dem basischen Natriumsilicowolframat. Gut kristallisierte saure Salze entstehen bei Ggw. von überschüssiger  $HNO_3$ . Die normalen Salze kristallisieren mit 27 Mol.  $H_2O$  in optisch positiven Pseudorhomboedern, die identisch mit denen des Calciumwolframat sind, aber mit viel weniger hervortretender Pseudosymmetrie und viel beständigerer wirklicher Symmetrie, bei niederer Temp. noch in rhomboedrischer Form, aber deutlich monoklin. Das normale Thorisilicowolframat [Th von WYROUBOFF als zweiwertig angesehen] schließt sich, wie die Salze der Ce- und Y-Gruppe, durch das Ca-Salz an die Salze der alkalischen Erden an, während die drei Familien sich durch die Verschiedenheiten der sauren Silicowolframate unterscheiden; ist pseudosymmetrisch (wie die Silicowolframate des Ca und der Cermetalle), während kein anderes Silicowolframat diesen Charakter hat. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 281). Die Metalle der Mg-Gruppe (Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd) unterscheiden sich von denen des Ce und Y dadurch, daß sie keine sauren Salze  $H_2O, 3RO, 2(SiO_2, 12WO_3), xH_2O$  geben, von denen der Erdalkalimetalle dadurch, daß sie normale Salze mit 27 Mol.  $H_2O$  in optisch negativen rhomboedrischen Kristallen haben (charakteristisch!), während sie sich an letztere dadurch anschließen, daß diese Hydrate geometrisch und optisch isomorph mit  $2SrO, SiO_2, 12WO_3, 27H_2O$  sind. Außer den Verbb. mit 27 Mol.  $H_2O$  existieren, außer bei Cu und besonders bei Cd, solche mit 18 Mol.  $H_2O$ , deren schöne Kristalle sich durch Beständigkeit auszeichnen. Das niedere Hydrat beim Cu hat 16 Mol.  $H_2O$  und kommt in der Form sehr nahe dem  $2SrO, SiO_2, 12WO_3, 17H_2O$ ; das beim Cd hat 23 Mol.  $H_2O$ , aber eine ganz andere Form (obgleich es auch triklin ist) wie das entsprechende Sr-Salz. Cd gibt auch ein weniger gesättigtes Salz als das zweibasische. Die normalen Salze des Zn und des Cu weisen bei niederer Temp. Hydrate mit 29 Mol.  $H_2O$  auf, die für die Salze der dreiwertigen Metalle charakteristisch sind. Alle Metalle der Mg-Gruppe, mit Ausnahme des Mg, geben unl. basische Silicowolframate. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 305). — Die Silicowolframate der dreiwertigen Metalle unterscheiden sich von denen der zweiwertigen hauptsächlich durch den Hydratationsgrad der

normalen Salze. Bei gewöhnlicher Temp. erhält man kubische Salze mit 31 Mol.  $H_2O$  (bezogen auf 1 Mol.  $SiO_2, 12WO_3$ ), bei  $30^\circ$  bis  $35^\circ$  Salze mit 29 Mol.  $H_2O$  von derselben kristallinischen Form wie die Salze der Mg-Gruppe mit 27 Mol.  $H_2O$  (die Ausnahme beim Fe ist vielleicht nur auf die Schwierigkeit der Darst. zurückzuführen), bei noch höherer Temp. oder besser bei Ggw. von  $HNO_3$  monokline Salze mit 20 Mol.  $H_2O$ . Alle geben außerordentlich ll. unkristallisierbare basische Salze durch Lösen des Oxyds im wss. normalen Salz. Alle liefern mit  $NH_3$  (beim Al-Salz schon von MARIIGNAC beobachtet) einen Nd., ll. in  $NH_3$  zu einem kristallisierbaren Doppelsalz. Bei keiner Menge  $HNO_3$  und bei keiner Kristallisations-Temp. erhält man saure Salze. Be gibt statt des Salzes mit 20 Mol.  $H_2O$  eins mit 15 Mol.  $H_2O$  von ganz anderer Form. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 329).

*Am Schlusse von S. 858 ist anzufügen:*

D.  $SiO_2, 9WO_3, xH_2O(?)$ . — Konnte aus der Verb. B.) [S. 855] nicht erhalten werden. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern 1904*, 39).

II<sup>a</sup>. **Siliciumwolframnitrid.** — Erhitzt man ein Gemenge von 10 g W-Pulver und 1.6 g Si-Pulver in N im elektrischen Ofen nach und nach auf  $1550^\circ$ , so werden von  $1200^\circ$  bis  $1350^\circ$  allmählich 4 cm N aufgenommen, bis  $1480^\circ$  noch 1 cm, bis  $1520^\circ$  weiter 4 cm, zusammen also 9 cm. Man erhält eine geschm. kristallinische einheitliche Masse. [Tabelle und Kurve im Original.] C. EICHEL (*Über das Verhalten des N gegen Silicide, Dissert., Dresden (Weida i. Th.) 1909*, 39).

III. **Silicowolframate.** A. *Ammoniumsilicowolframate.* a) *Salze von  $SiO_2, 12WO_3, 24H_2O$ .* — Zu S. 859, Z. 2 v. o.; vor  $\alpha$ ) einfügen. —  $\alpha^0$ ) *Allgemeines.* — G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 19, (1896) 239) betrachtet Verb.  $\alpha$ ) als normal, Verb.  $\beta$ ), der er 15 Mol.  $H_2O$  zuschreibt, als basisch; ein saures Salz [seiner Bezeichnung] gibt es nach ihm nicht.

*Auf S. 860 ist vor dem Abschnitt B. einzufügen:*

A<sup>a</sup>. *Silicowolframate organischer Basen.* — Des Conicins, Sparteins und Atropins. M. JAVILLIER (*Bull. sci. pharmacol.* 17, 315; C.-B. 1910 II, 885). [Über die anderen Alkaloide siehe im zweiten Absatz auf S. 858, in dem noch nachzutragen ist: BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [3] 21, 434; C.-B. 1899 I, 1225)].

B. *Kaliumsilicowolframate.* b) *Salze von  $SiO_2, 12WO_3, 33H_2O$ .*  $\alpha$ ) *Saure.* — Zu S. 861 ist vor  $\alpha^1$ ) einzufügen. —  $\alpha^0$ )  $xK_2O, H_2O, SiO_2, 12WO_3, H_2O(?)$ . — Eine dem Na-Salz F, b<sup>1</sup>,  $\alpha$ ) analoge Verb. kann nicht erhalten werden. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 252).

$\alpha^1$ )  $3K_2O, 5H_2O, 2(SiO_2, 12WO_3), 25H_2O$ . [Von WYROUBOFF  $3K_2O, H_2O, 2(SiO_2, 12WO_3), 29H_2O$  geschrieben.] — Zu S. 861, Z. 6 von Abschnitt B, b,  $\alpha^1$ ). — Darst. (2) muß heißen: Man setzt zur Lsg. von  $\alpha^3$ )  $H_2SO_4$  und verdunstet gegen  $30^\circ$  bis  $40^\circ$ . Ist die Menge der  $H_2SO_4$  zu groß, so fällt ein kristallinisches Pulver. WYROUBOFF.

Zu S. 861, Z. 7 von Abschnitt B, b,  $\alpha^1$ ). — Monokline, zuweilen ziemlich große, sehr trübe, am häufigsten ganz undurchsichtige Kristalle. WYROUBOFF.

Zu S. 861, Z. 12 von Abschnitt B, b,  $\alpha^1$ ). — Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b(010). Die erste Mittellinie bildet einen Winkel von  $34^\circ$  mit der c-Achse im spitzen Winkel  $\beta$ .  $2E = 61^\circ 36'$ . Ziemlich starke Dispersion,  $\rho > v$ . WYROUBOFF.

$\alpha^2$ )  $2K_2O, 2H_2O, SiO_2, 12WO_3, 13H_2O$ . [Nach WYROUBOFF  $2K_2O, SiO_2, 12WO_3, 15H_2O$ .] — Zu S. 861, Z. 2, Abschnitt B, b,  $\alpha^2$ ). — Vor „über“ ist einzufügen: „der Verb.  $\alpha^3$ )“, hinter „ $HNO_3$ “: „(z. B. ein Drittel des Vol. der Lsg.)“. — Die Kristalle haben oft über 2 cm Seitenlänge. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 250).

Zu S. 861, Z. 6 des Abschnitts B, b,  $\alpha^2$ ). — Ebene der optischen Achsen parallel b(010). Eine negative (wahrscheinlich die zweite) Mittellinie bildet mit der c-Achse im spitzen Winkel  $\beta$  einen Winkel von  $5^\circ 50'$ ;  $2H = 120^\circ$ . Dispersion sehr schwach. WYROUBOFF.

Zu S. 861, vorletzte Z. von Abschnitt B, b,  $\alpha^2$ ). — Verliert bei  $105^\circ$  12 Mol.  $H_2O$  (gef. 6.31 bzw. 6.65%, ber. 6.52). Die entwässerte Verb. löst sich unverändert in Wasser. WYROUBOFF.

			WYROUBOFF	
$K_2O$	5.68	5.87	5.71	
$SiO_2, 12WO_3$	85.92	85.87	85.84	
$H_2O$	8.40			8.40
<hr/>				
$2K_2O, SiO_2, 12WO_3, 15H_2O$	100.00			

$\alpha^3$ )  $K_2O, 2H_2O, SiO_2, 12WO_3, 16H_2O$ . [Nach WYROUBOFF  $2K_2O, SiO_2, 12WO_3, 18H_2O$ .] — Zu S. 861, Z. 2 von Abschnitt B, b,  $\alpha^3$ ). — 2. Kristallisiert bei jeder Temp. — Zuweilen ziemlich große Kristalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 249).

Zu S. 861, letzte Zeile. — Verliert an der Luft 12 Mol.  $H_2O$  (gef. 6.08%, ber. 6.13), wird bei  $105^\circ$  wasserfrei; die wasserfreie Verb. löst sich wieder unverändert in W. L. bei  $20^\circ$  in mehr als dem dreifachen Gewicht Wasser. WYROUBOFF.

$\beta$ ) *Normales*. [Nach WYROUBOFF *basisches*.]  $4K_2O, SiO_2, 12WO_3, 14H_2O$ . [Nach WYROUBOFF  $2K_2O, 2(K_2O, H_2O), SiO_2, 12WO_3, 12H_2O$ .] — Zu S. 862, Z. 7 von Abschnitt B, b,  $\beta$ ). — Durch Verdunsten oder Abkühlen immer undeutliche Kristalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 248).

c) *Salze von  $SiO_2, 12WO_3, 33H_2O$  und  $SiO_2, 10WO_3, 7H_2O$* .  $\beta$ ) *Normales*.  $4K_2O, SiO_2, 11WO_3, xH_2O$ .  $\beta^1$ ) *Mit 13 Mol.  $H_2O$* . — Die Angaben im letzten Absatz auf S. 862 sind folgendermaßen zu ergänzen. — Man suspendiert  $3K_2O, 7WO_3, 8H_2O$  in W., leitet Dampf ein, gibt, gleichgültig, ob Lsg. eingetreten ist oder nicht, allmählich Kieselsäuregallerte zu, bis HCl keinen Nd. mehr erzeugt, filtriert von überschüssiger Kieselsäure ab, dampft zur Kristallisation, ohne durch HCl neutral zu halten, filtriert von Kieselsäure ab, läßt bei  $20^\circ$  stehen, befreit von ausgeschiedenem  $3K_2O, 7WO_3, 8H_2O$ , dampft weiter ein, filtriert, befreit von einer harten kristallinischen an der Gefäßwand sitzenden, ein Gemenge darstellenden Kruste und dampft nochmals ein. Jetzt krist. die Verb. Der folgende Anschuß ist ein Gemenge von Kalium- und Natriumsilicowolframat, der durch Umkristallisieren die Verb.  $\beta^1$ ) liefert; ein fünfter wieder ein Gemenge. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern 1904*, 30).

Zu S. 863, Ende des ersten Absatzes. — Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 11.59 und 11.62, 1.84 und 1.77, 79.04 und 79.29, 7.39 und 7.24. PINAGEL.

C. *Rubidiumsilicowolframate*. — Der Abschnitt auf S. 863 ist folgendermaßen anzuordnen:

a) *Sauer*.  $\alpha$ )  $Rb_2O, H_2O, SiO_2, 12WO_3, 5H_2O$ . — Man behandelt  $\beta$ ) mit  $HNO_3$  und wäscht durch Dekantieren zunächst mit W., dem etwas  $HNO_3$  zugefügt ist, dann mit reinem. Wie  $\beta$ ) unfiltrierbar, setzt sich aber etwas besser ab und kann leichter gewaschen werden. — Sehr ähnlich der Verb.  $\beta$ ). Ohne jede Kristallisation. Verliert bei  $105^\circ$  5 Mol.  $H_2O$  (gef. 2.89%, ber. 2.86). — Gef. 6.07%  $Rb_2O$ , 90.51 ( $SiO_2, 12WO_3$ ), 3.58  $H_2O$ , Summe 100.16 (ber. 5.95, 90.61, 3.44). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 254).

$\beta$ )  $3Rb_2O, H_2O, 2(SiO_2, 12WO_3), 22H_2O$ . — 1. Man sättigt 1 Mol. Kieselsäure mit 2 Mol.  $Rb_2CO_3$ , läßt den weißen gelatinösen Nd. sich absetzen (dauert lange), wäscht durch Dekantieren und trocknet an der Luft. — 2. Man ersetzt  $Rb_2CO_3$  durch  $RbNO_3$ , dampft auf dem Wasserbade zur Vertreibung des  $N_2O_5$  ein und nimmt mit W. auf. — Weißes außerordentlich feines Pulver ohne Anzeichen von Kristallisation. Verliert bei  $105^\circ$  15 Mol.  $H_2O$  (gef. 4.17%, ber. 4.05). — Gef. 8.52  $Rb_2O$ , 85.27 ( $SiO_2, WO_3$ ), 6.31  $H_2O$ , Summe 100.10 (ber. 8.40, 85.38, 6.22). WYROUBOFF.

b) *Normal*.  $4\text{Rb}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3$ . — Hierher Abschnitt C. von S. 863.

c) *Basisch*. — Die Mutterlauge von a,  $\beta$ ) enthält ein nicht kristallisierbares basisches Salz, das nicht rein erhalten werden kann. WYROUBOFF.

E. *Lithiumsilicowolframate*. — Oben auf S. 864 ist folgendermaßen zu ergänzen und umzuändern:

a)  $\text{Li}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 24\text{H}_2\text{O}$ . — Verb. b,  $\beta$ ) krist. mit  $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 24\text{H}_2\text{O}$  in allen Verhältnissen. Ein Gemisch aus 20 g der Verb. b,  $\beta$ ) und 10 g  $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 24\text{H}_2\text{O}$  gibt Kristalle von a). — Gef. 1.38%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 85.46 ( $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3$ ) (ber. 1.38, 85.39). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 262).

b)  $2\text{Li}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 14 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Verliert bei  $105^\circ$  8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 4.49%, ber. 4.56). — Gef. 1.69%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 90.04 ( $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3$ ), 8.13  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.82. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 264).

$\beta$ ) *Mit 24 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Immer aus wss. Lsg., bei welcher Temp. man auch abdunstet. — Verliert bei  $105^\circ$  19 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 10.12%, ber. 10.25). Außerordentlich ll., sodaß es erst aus fast sirupöser Fl. kristallisiert. — Gef. 1.88%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 84.88 ( $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3$ ), 13.00  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.76 (ber. 1.80, 85.25, 12.95). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 262).

c) *Basisch* [oder wohl *normal*, P.]. — Durch Zusatz von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zum normalen [sollte nicht b) gemeint sein? P.] Salz. Läßt sich von der zähen Mutterlauge nicht befreien. — Kristallinisch. Außerordentlich ll. WYROUBOFF.

F. *Natriumsilicowolframate*. — Gleich hier hinter ist auf S. 864 vor a) einzufügen:

a<sup>0</sup>) *Allgemeines*. —  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mischen sich in fl. (und krist.) Zustand unterhalb  $1160^\circ$  nicht oder nur sehr wenig. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.*, **69**, (1910) 135; C.-B. 1911 I, 376).

b) *Salze von  $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 33\text{H}_2\text{O}$* . b<sup>1</sup>) *Saure*.  $\alpha$ )  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 864, Z. 1 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>,  $\alpha$ ). — Von WYROUBOFF (*a. a. O.*, 245)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$  geschrieben.

Zu S. 864, Z. 4 v. u. — Die Messungen von MARIIGNAC stimmen schlecht mit der Berechnung. Kristallform sehr ähnlich  $\beta$ ) [S. 865]. Aber optische Eigenschaften sehr verschieden. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur b-Achse; die erste Mittellinie bildet einen Winkel von  $4^\circ 16'$  mit der c-Achse im spitzen Winkel  $\beta$ . Ziemlich starke Dispersion,  $2H_\alpha = 54^\circ$ . Bemerkenswert deutlich gekreuzte und geneigte Dispersion. Ziemlich starke Doppelbrechung. WYROUBOFF.

$\beta$ )  $2\text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\beta^1$ )  $x = 11 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{O}$ . [Nach WYROUBOFF  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$ ;  $\beta^2$ ) und  $\beta^3$ ) entsprechend.] — Auf S. 865 muß es auf Z. 1 u. 2 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>,  $\beta^1$ ) heißen. — Krist. über  $40^\circ$  oder bei niedriger Temp. bei Ggw. von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$ . — An der Luft sehr beständig, wenn die Temp. nicht zu hoch ist. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 244).

Zu S. 865, Z. 7 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>,  $\beta^1$ ). — Die erste Mittellinie bildet mit den Normalen auf c{001}, a{100} und b{010} die Winkel  $2^\circ 44'$ ,  $91^\circ$  und  $82^\circ$ ,  $2H = 94^\circ$ , Dispersion schwach. Doppelbrechung ziemlich stark. WYROUBOFF. [Vgl. a. oben die Verb. b<sup>1</sup>,  $\alpha$ .]

$\beta^2$ )  $x = 12 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 865, Z. 2 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>,  $\beta^2$ ). — Wird nur selten allein erhalten, weil es nur in sehr engen Temp.-Grenzen beständig ist, gewöhnlich zusammen mit  $\beta^1$ ) und  $\beta^3$ ). — Kristalle ziemlich durchsichtig, aber mit wenig spiegelnden Flächen. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 212).

Zu S. 865, letzte Zeile von Abschnitt F, b<sup>1</sup>,  $\beta^2$ ). — Ebene der optischen Achsen genau senkrecht zu a{100}, gegen die c-Achse um  $57^\circ$  geneigt. Die erste Mittellinie ist um  $24^\circ$  gegen die Normale zu a{100} gegen die Kante [100:101] hin geneigt.  $2E = 80^\circ$ . Dispersion schwach,  $\rho > v$ . Ziemlich starke Doppelbrechung. — Verliert bei  $105^\circ$  9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$

(gef. 5.02%, ber. 5.03). Die entwässerte Verb. löst sich in W. ohne Rückstand. — Gef. 3.82% Na<sub>2</sub>O, 88.15 (SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>), 7.82 H<sub>2</sub>O, Summe 99.79 (ber. 3.85, 88.32, 7.83). WYROUBOFF.

β<sup>3</sup>)  $x = 18$  Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 865, Z. 1 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>, β<sup>3</sup>). — Kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. aus. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 239).

Zu S. 865, Z. 4 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>, β<sup>3</sup>). — Hinter „auflösen“ ist „MARNAG“ einzuschreiben; ferner: Läßt man die Lsg. verdunsten, so erhält man immer die I-Modifikation. Kühlt man eine stark konz. Lsg. ab, so erscheinen nach I ziemlich unbeständige Kristalle der II-Form; sie verschwinden schnell unter B. von β<sup>1</sup>). WYROUBOFF. [Der Satz „Beide verwandeln sich rasch in β<sup>1</sup>“ auf S. 865 ist zu streichen.]

Zu S. 865, Z. 9 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>, β<sup>3</sup>). — Bei der I-Form ist die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur b-Achse und die erste Mittellinie zu c(001), sodaß die Form rhombisch erscheint.  $2H = 54^\circ$ . Dispersion ziemlich beträchtlich,  $\rho < \nu$ ; geneigte Dispersion schwach, aber deutlich merklich, Doppelbrechung ziemlich stark. WYROUBOFF.

Zu S. 865, Z. 12 von Abschnitt F, b<sup>1</sup>, β<sup>3</sup>). — Die Kristalle der II-Form sind immer wenig durchsichtig. WYROUBOFF.

c) *Natriumnitrat mit saurem Natriumsilicowolframat.* [Nach WYROUBOFF mit normalem Natriumsilicowolframat.]  $4\text{NaNO}_3, 3(2\text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 13\text{H}_2\text{O})$ . [Nach WYROUBOFF:  $4\text{NaNO}_3, 3(2\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{WO}_3), 45\text{H}_2\text{O}$ ]. — Auf S. 866 ist Z. 4 von Abschnitt c) folgendermaßen zu ändern. — 2. Man fügt zur Lsg. von b<sup>1</sup>, β) NaNO<sub>3</sub> und etwas HNO<sub>3</sub> und verdunstet gegen 20°. — 3. Man behandelt b<sup>1</sup>, α) mit HNO<sub>3</sub> und verdunstet bei gewöhnlicher Temp. — Sehr große, an der Luft sehr gut haltbare Kristalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 246.)

Zu S. 866, Z. 10 von Abschnitt c). — Achsenebene nahezu senkrecht zur b-Achse, erste Mittellinie fast normal zu c(001).  $2E = 66^\circ 20'$ . Dispersion schwach,  $\rho > \nu$ . Doppelbrechung ziemlich stark. WYROUBOFF.

G. *Barymsilicowolframate.* b) *Salze von SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>, 33H<sub>2</sub>O.* 2BaO, 2H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. — Zu S. 867, Abschnitt b); hinter der Formel einzufügen. — G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 277) bezeichnet die Verbb. b) als normale Salze. Ein saures existiert nach ihm nicht. — Die folgenden Ergänzungen sind sinngemäß einzufügen.

α)  $x = 14$  Mol. H<sub>2</sub>O. — Darst. auch durch Abkühlen einer stark konz. Lsg. —  $\rho < \nu$ . Verliert bei 105° 8 Mol. H<sub>2</sub>O (4.19%). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 278).

β)  $x = 22$  Mol. H<sub>2</sub>O. — Durch Verdunsten unter 30° oder durch Abkühlen einer nicht zu stark konz. Lsg. — Die Kristalle haben dieselbe Form wie die der Säure SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>, 24H<sub>2</sub>O (nach WYROUBOFF 2H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>, 24H<sub>2</sub>O) und wie die von 2Li<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>, 24H<sub>2</sub>O und von 2CaO, SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>, 24H<sub>2</sub>O. Verliert bei 105° 16 Mol. H<sub>2</sub>O (8.04%). Löst sich bei 15° in dem vierfachen Gew. Wasser. WYROUBOFF. L. in k. W. (1 : 0.7 T.). H. COPAUX (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 80).

c) 4BaO, SiO<sub>2</sub>, 10WO<sub>3</sub>, 22H<sub>2</sub>O. — Auf S. 867 an den entsprechenden Stellen von Abschnitt c) einzufügen. — Die Verb. wird von WYROUBOFF als basische bezeichnet. — Fällt man l. basisches Natriumsilicowolframat mit einem Ba-Salz, so wird sofort ein weißer schwerer nicht kristallinischer Nd. mit 4BaO erhalten. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 277).

d) *Saures Kaliumbarymsilicowolframat.* K<sub>2</sub>O, BaO, SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>, 17H<sub>2</sub>O. — Abschnitt d) auf S. 867 unten und S. 868 oben ist an den entsprechenden Stellen folgendermaßen zu ergänzen. — Durch freiwillige Verdunstung der Lsg. gleicher Mol. der Komponenten. Abkühlen der h. Lsg. gibt b, β). — Sehr klare Kristalle. Luftbeständig; nach längerer Zeit undurchsichtig. Verliert bei 105° 14 Mol.

H<sub>2</sub>O (gef. 7.33<sup>o</sup><sub>0</sub>; ber. 7.25). — Gef. 2.98<sup>o</sup><sub>0</sub> K<sub>2</sub>O, 4.47 BaO, 83.55 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>), 9.02 H<sub>2</sub>O, Summe 100.02 (ber. 2.78, 4.50, 83.71, 9.91). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 279).

H. *Strontiumsiliwolframate*. 2SrO,SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O. — Die Angaben auf S. 868 sind sinngemäß durch folgende zu ergänzen:

α) *Mit 16 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Statt „bei 50<sup>o</sup>“ lies „über 50<sup>o</sup>“. Scheidet sich aus der bei β) erwähnten Lsg. zuletzt ab. Da die Kristalle beim Abtrocknen trübe und runzelig werden, hält man nach Abdekantieren der Mutterlauge die Entstehungstemp. aufrecht. — 2V = 86<sup>o</sup>50'; n = 1.749. Sehr starke Dispersion, ρ < v. Verliert bei 105<sup>o</sup> 9 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 4.72<sup>o</sup><sub>0</sub>, ber. 4.85). — Gef. 8.84<sup>o</sup><sub>0</sub> H<sub>2</sub>O (ber. 8.62; ferner ber. 6.20 SrO, 85.18 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>)). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 276).

β) *Mit 17 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Vor „HNO<sub>3</sub>“ auf Z. 2 dieses Abschnitts ist „wenig“ einzufügen. — Die Kristalle lassen sich abtrocknen, ohne daß die Flächen trübe werden. Luftbeständig. Verliert bei 105<sup>o</sup> 10 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 3.50<sup>o</sup><sub>0</sub>, ber. 3.72). — Gef. 6.23<sup>o</sup><sub>0</sub> SrO, 84.75 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>) (ber. 6.17, 84.72). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 275).

γ) *Mit 23 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Weniger bequem als die Darst. auf S. 868 ist es, die wss. Lsg. über 30<sup>o</sup> zu kristallisieren. Verliert sein H<sub>2</sub>O bei 105<sup>o</sup>. — Gef. 5.83<sup>o</sup><sub>0</sub> SrO, 82.29 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>) (ber. 5.97, 82.08). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 273).

δ) *Mit 24 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Die gewiß sehr unbeständige Verb. entsteht vielleicht unter bestimmten Bedingungen der Acidität und der Temp., konnte aber trotz zahlreicher Verss. nicht erhalten werden. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 261).

ε) *Mit 27 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Verliert bei 105<sup>o</sup> 19 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 9.63 bzw. 9.74<sup>o</sup><sub>0</sub>, ber. 9.66). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 272).

	WYROUBOFF		
SrO	5.85	6.21	6.26
SiO <sub>2</sub> ,12WO <sub>3</sub>	80.41	80.25	80.50
H <sub>2</sub> O	13.74	13.66	13.67
2SrO,SiO <sub>2</sub> ,12WO <sub>3</sub> ,27H <sub>2</sub> O	100.00	100.12	100.43

J. *Calciumsiliwolframate*. b) *Salze von SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>,33H<sub>2</sub>O*. — Auf S. 869 ist vor b<sup>1</sup>) einzufügen. — b<sup>0</sup>) *Allgemeine Darstellungs-Methode für die Verbb. b) und c)*. — Verdunstet man die mit etwas HNO<sub>3</sub> versetzte Lsg. bei 30<sup>o</sup>, so erhält man nacheinander b<sup>1</sup>,β), b<sup>1</sup>,α), c,β), c,α). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 272).

b<sup>1</sup>) *Saure*. 2CaO,SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 18 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Der Abschnitt auf S. 869 ist folgendermaßen zu ändern und zu ergänzen. — Aus der mit etwas mehr HNO<sub>3</sub> versetzten Lsg. von β) gegen 30<sup>o</sup>. — Verliert bei 105<sup>o</sup> 10 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 5.53<sup>o</sup><sub>0</sub>, ber. 5.48). — Gef. 3.62<sup>o</sup><sub>0</sub> CaO, 86.66 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>), 9.91 H<sub>2</sub>O, Summe 100.19 (ber. 3.41, 86.71, 9.88). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 268).

β) *Mit 24 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Bei Darst. (2) ist hinter 45<sup>o</sup> „bis 50<sup>o</sup>“ einzufügen. — Sehr klare, sil. (besonders bei höherer Temp.) Kristalle. Verliert bei 105<sup>o</sup> 17 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 7.40<sup>o</sup><sub>0</sub>, ber. 9.09). — Gef. 12.88<sup>o</sup><sub>0</sub> H<sub>2</sub>O (ber. 12.75; ferner 3.31 CaO, 83.94 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>)). WYROUBOFF.

γ) *Mit 27 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Zu S. 869, Z. 2 v. u. und später. — Setzt sich immer bei gewöhnlicher Temp. ab. Unter 10<sup>o</sup> erhält man zweiachsige Kristalle, die aber schon in wenigen Minuten in die normalen einachsigen übergehen. Verliert bei 105<sup>o</sup> 19 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 9.72<sup>o</sup><sub>0</sub>, ber. 9.94). Das letzte Mol. H<sub>2</sub>O entweicht erst bei ziemlich hoher Temp. Erhitzt man nicht zu lange, so löst sich die Verb. wieder völlig in Wasser. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 265).

		WYROUBOFF	
CaO	3.25	3.19	3.36
SiO <sub>2</sub> ,12WO <sub>3</sub>	82.63	82.87	82.72
H <sub>2</sub> O	14.12	14.09	14.13
<hr/> 2CaO,SiO <sub>2</sub> ,12WO <sub>3</sub> ,27H <sub>2</sub> O		100.00	100.21

Im Original ist die letzte Vertikalreihe zu 100.11 addiert. P. — MARIIGNAC nahm 24 Mol. H<sub>2</sub>O an. Er fand 13.40% H<sub>2</sub>O (ber. 12.75). Vielleicht hat er ein Gemenge mit  $\beta$ ) analysiert, vielleicht nicht das letzte Mol. H<sub>2</sub>O verjagt. WYROUBOFF.

b<sup>2</sup>) *Normales*. — Zu S. 870, Z. 3 u. 4 v. o. — [Wohl dieselbe Verb., die WYROUBOFF (*a. a. O.*, 265) als basische ansieht. P.] — Kann nicht von seiner Mutterlauge getrennt werden. Viel löslicher als b<sup>1</sup>) [das normale Salz nach WYROUBOFF]. WYROUBOFF.

c) *Calciumnitrat mit saurem Calciumsilicowolframat*. — Der Abschnitt auf S. 870 ist folgendermaßen zu ändern und zu ergänzen. — 2CaO,Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O. — [Über die B. vgl. a. unter b<sup>0</sup>].

a) *Mit 13 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man verdunstet die Mutterlauge von  $\beta$ ) bei 30°. Bei zu weitem Eindunsten erhält man Kieselwolframsäure. — Kleine trikline Kristalle mit sehr wenig spiegelnden Flächen. W. zersetzt. — Gef. 5.26% CaO, 84.76 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>) (ber. 5.01, 84.79). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 271).

$\beta$ ) *Mit 15 Mol. H<sub>2</sub>O*. — In die Angaben auf S. 870 sind folgende einzufügen. — Da die stark glänzenden Flächen beim Abtrocknen blind werden, hält man die Kristalle nach Abdekantieren der Mutterlauge bei 30° bis zum Verschwinden des Geruchs nach N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Schwache Dispersion. Verliert bei 105° 8 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 4.37%, ber. 4.25), bei 250° den Rest (gef. 3.40%, ber. 3.71); N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Weißglut. — Gef. 5.19% CaO, 2.93 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 83.89 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>), 7.77 H<sub>2</sub>O, Summe 99.78 (ber. 4.96, 3.19, 83.89, 7.96). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 270).

K. *Magnesiumsilicowolframate*. a) *Saure*. 2MgO,2H<sub>2</sub>O,SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O. — Auf S. 870 an den entsprechenden Stellen einzufügen:

$\alpha$ ) *x = 16 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Darst. (2) muß heißen: Verdunsten der Lsg. gegen 20°. — 2E = 71°40'. Dispersion schwach, deutlich geneigt,  $\rho > \nu$ . Verliert bei 105° 10 Mol. H<sub>2</sub>O (5.54%). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 307).

$\beta$ ) *x = 25 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Verliert das H<sub>2</sub>O bei 105°. — Gef. 14.40% H<sub>2</sub>O (ber. 14.26; außerdem ber. 2.94 MgO, 83.40 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>)). WYROUBOFF.

L. *Berylliumsilicowolframat*. — Die Angaben auf S. 870 sind folgendermaßen zu ändern und zu ergänzen:

2Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,3(SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>),xH<sub>2</sub>O.  $\alpha$ ) *Mit 45 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Verdunsten einer mit mehr HNO<sub>3</sub> versetzten Lsg. als unter  $\beta$ ) bei 30°. — Ziemlich kleine pseudoquadratische glänzende Prismen. Damit der Glanz bewahrt bleibt, dekantiert man die Mutterlauge und trocknet bei 30°. Doppelbrechend, einachsigt positiv; oft aus zwei oder vier Einzelkristallen zusammengesetzt, die nach den Diagonalen des Quadrats auslöschten. Verwittert nicht, wird aber oberflächlich matt. Verliert das H<sub>2</sub>O bei 105°. — Gef. 1.70% Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 89.71 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>), 8.64 H<sub>2</sub>O, Summe 100.05 (ber. 1.60, 89.86, 8.54). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 333).

$\beta$ ) *Mit 87 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Entspricht  $\alpha$ ) auf S. 870. — Verliert bei 105° 60 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 10.44%, ber. 10.53). — Gef. 1.60% Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 83.10 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>), 15.49 H<sub>2</sub>O, Summe 100.19 (ber. 1.48, 83.24, 15.28). WYROUBOFF.

$\gamma$ ) *Mit 93 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Entspricht  $\beta$ ) auf S. 870. — Verliert bei 105° 66 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 11.51%; ber. 11.47). — Gef. 1.68% Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 82.47 (SiO<sub>2</sub>,12WO<sub>3</sub>), 16.01 H<sub>2</sub>O, Summe 100.16 (ber. 1.46, 82.37, 16.17). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 332).

M. *Aluminiumsilicowolframate*. b) *Salze von*  $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 33\text{H}_2\text{O}$ .  $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3(\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3), x\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 871, Abschnitt b):

α) *Mit 60 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Selten gut ausgebildete Tafeln mit wenig geraden Flächen. Luftbeständig; wird nach längerer Zeit trübe. Verliert bei 105° 37 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 6.91%, ber. 6.78). — Gef. 2.11% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 86.70 (SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>), 11.32 H<sub>2</sub>O, Summe 100.13 (ber. 2.10, 86.90, 11.00). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 335).

β) *Mit 87 Mol. H<sub>2</sub>O* (nicht 81 Mol. H<sub>2</sub>O, wie auf S. 871 steht). — Die Kristalle haben wenig gerade Flächen. Verwittert weniger als γ). Verliert bei 105° 60 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 10.43%, ber. 10.49). — Gef. 1.98% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 82.57 (SiO<sub>2</sub>, 12WO<sub>3</sub>), 15.20 H<sub>2</sub>O, Summe 99.75 (ber. 2.00, 82.80, 15.20). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 334).

γ) *Mit 93 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Verliert bei 105° 66 Mol. H<sub>2</sub>O (11.41%). WYROUBOFF.

### Wolfram und Chrom.

A. *Wolframchrom*. — Zu S. 872, Ende von Abschnitt A. — Man erhält eine an W reiche Legierung aluminothermisch aus einem Gemenge der Oxyde bei Ggw. von CaO oder unter Verwendung von CaWO<sub>4</sub>. TH. GOLDSCHMIDT (*Franz. P.* 427774 (1911); *Rev. Mét.* 9, (1911) *Extr.*, 40). [Vgl. a. S. 1401 unten.]

B. *Chromwolframsäure und Chromwolframate*. — So lies auf S. 872 im zweiten Absatz von „Wolfram und Chrom“ und füge dann an:

B<sup>1</sup>. *Chromwolframsäure*. — In einer erwärmten Mischung von Verb. des Cr<sup>III</sup> und Parawolframsäure-Lsg. existiert eine komplexe Säure. W. KANTSCHIEFF (*II. Mendelejeffcher Kongreß 1911; Chem. Ztg.* 36, (1912) 199).

B<sup>2</sup>. *Chromwolframate*. — Nun folgt Abschnitt B. von S. 872.

α)  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 7\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Die Verb. von LEFORT mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O ist  $3\text{Cr}_2\text{O}_3, 7\text{WO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$ . KANTSCHIEFF.

E. *Chromsilicowolframat*.  $2\text{Cr}_2\text{O}_3, 3(\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3), x\text{H}_2\text{O}$ . — Auf S. 874 unten ist an den entsprechenden Stellen einzufügen:

α) *Mit 60 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Will man meßbare Kristalle erhalten, so muß man die Mutterlauge dekantieren und bei 30° trocknen. — Ziemlich große fast undurchsichtige sehr luftbeständige Kristalle. Verliert bei 105° das Kristallwasser. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 338).

β) *Mit 87 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Weniger dunkel, durchsichtiger und viel weniger leicht verwitternd als γ). Verliert bei 105° 60 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 10.37%, ber. 10.38). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 337).

γ) *Mit 93 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Verliert bei 105° 66 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 11.51%, ber. 11.30). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 336).

	α) WYROUBOFF	β) WYROUBOFF	γ) WYROUBOFF
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.08	2.94	2.91
SiO <sub>2</sub> , 12WO <sub>3</sub>	86.03	82.01	81.17
27H <sub>2</sub> O	10.89	15.05	15.92
2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3(SiO <sub>2</sub> , 12WO <sub>3</sub> ), 60 bzw. 87 bzw. 93H <sub>2</sub> O	100.00	100.00	100.00
	99.84	99.86	99.87

## MOLYBDÄN.

**B. Vorkommen.** — Zu S. 876, Z. 3 v. o. — *Isemannit* entsteht aus schwarzem, staubförmigem, kolloidem Molybdänsulfid (Jordisit). Fundort: Freieslebenstehende auf Himmelsfürst in Freiberg. DOELTER u. CORNU (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, 89; *C.-B.* **1909** II, 1158). — *Molybdänbleierz* in Oberbayern (im Höllental bei Garmisch-Partenkirchen): K. SCHLIER (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **59**, 475; *C.-B.* **1911** II, 1264).

Zu S. 876, Ende des 5. Absatzes. — In Japan, u. a. in den Provinzen Izumo, Echigo, Hida. KOTORA JIMBO (*J. Coll. Sci. Tokyo* **11**, (1899) 213; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 215). — Neues Element im Molybdänit: OGAWA (*Chem. N.* **98**, (1908) 261; *C.-B.* **1909** I, 139).

**D. Darstellung.** — Zu S. 878, Z. 1 im letzten Absatz. — Da das Mo bei seinem Schmp. sehr reaktionsfähig ist, dürfen zur Darst. des reinen geschm. Metalls Schmelztiegel, das Goldschmidt'sche Verf. und Widerstandserhitzung nicht angewendet werden. W. LEDERER (*Darst. u. Unters. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München* [Technische Hochschule] (Erlangen) **1911**, 14).

Zu S. 879, Z. 15 v. o. — 6<sup>a</sup>. Die schön gefärbte Lsg. der direkten Salze (z. B.  $\text{MoCl}_6$ ) in stromleitenden organischen Fl. (z. B. Aceton) gibt bei der Elektrolyse dauerhafte Überzüge auf Pt, Ni usw. WOLFRAM-LAMPEN-A.-G. (*D. R.-P.* 237 014 (1910); *C.-B.* **1911** II, 410).

Zu S. 879, Z. 8 v. u. — 12<sup>a</sup>. Durch Elektrolyse von geschm. Molybdaten, neben Molybdänoxyden. Je stärker basisch die Salze sind und je geringer die Stromdichte ist, desto mehr reines Mo wird erhalten. Je mehr die umgekehrten Verhältnisse herrschen, desto mehr und desto höhere Molybdänoxyde werden abgeschieden. L. OTT (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 23). [Näheres bei  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ]. — 12<sup>b</sup>.  $\text{WO}_3$  wird durch Ca-Dampf in der Leere im Eisenschiffchen reduziert. [Näheres bei Ti (S. 1207).] A. BÜRGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 17).

Zu S. 880, hinter Z. 1 v. o. — 13<sup>a</sup>. Durch Entzünden eines Gemenges von  $\text{MoO}_3$  mit Ca und Al [vgl. Cr (S. 1321)] als Flitter oder Kügelchen, die in der Schlacke verteilt sind. W. PRANDTL u. B. BLEYER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 223).

Zu S. 880, Z. 14 v. o. — 16<sup>a</sup>. Aus  $\text{MoCl}_4$  und  $\text{MoCl}_5$  durch C bei hoher Temp. unter  $1300^\circ$  Oberhalb dieser Temp. entsteht Molybdäncarbid. PRING u. FIELDING (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1524).

Zu S. 880, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — 19<sup>a</sup>. Man verschm.  $\text{CaMoO}_4$  mit Molybdänglanz und Kohle. Man kann auch Molybdate der Alkali-, anderer Erdalkalimetalle, des Mg, allgemein solcher Metalle verwenden, die mit dem S des Molybdänglanzes geeignete Schlacken bilden. AMPÈRE GES. m. b. H. u. ER. MÜLLER (*D. R.-P.* 240 989 (1910); *Chem. Ztg.* **35**, (1911) *Rep.*, 628).

Auf S. 880 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

**D. Reinigung.** — Man schm. zu Elektrodenstiften gepreßtes unreines Mo in verd. H im Lichtbogen des elektrischen Vakuumofens. Man preßt das pulverförmige Mo (mit 8,45 bzw. 3,7% Verunreinigung von BIERMANN'S Metallindustrie, Hannover) mit 90 t/qcm Druck, nimmt die Stifte (5 cm lang, 0,25 qcm Querschnitt) vorsichtig heraus, härtet durch Fritten mit Widerstandserhitzung bis zu heller Rotglut, spannt sie in Klemmen, schraubt diese auf die Köpfe zweier Elektroden aus Cu, die durch Stopfbüchsen in einem Cu-Zylinder gehen (dieser und die eine Elektrode bilden die Anode, die andere Elektrode die Kathode; Zylinder und Elektroden werden mit strömendem W. gekühlt), verschließt den Ofen luftdicht, evakuiert von unten auf etwa 40 mm, läßt oben sorgfältig gereinigtes H einströmen, evakuiert wieder und fährt so fort, bis der Schmelzraum nur noch verd. H enthält, und erzeugt den Lichtbogen, der nur etwa 6 mm lang wird. Bei 40 bis 50 Amp. und 65 Volt beginnt die Stiftpitze anzuschmelzen, bei 100 Amp. schm. große Tropfen ab. Man wählt vorteilhaft Horizontallage der Elektroden und fängt die Tropfen auf einem Teller aus gebranntem Thon auf, der nicht angegriffen wird, weil das Mo halb erstarrt, ehe es ihn erreicht. So wird aus Metall von D<sub>4</sub> 8.8 (auf die Leere bezogen; Mittel aus 3 Best.) mit 0,84% O, 0,81 (0,87) C, 0,93 (1,1) Si, 0,7 Al, 0,17 (0,2), Fe ein 99,4 bis 99,7%ig. Prod. von D<sub>4</sub> 9,30 bzw. 9,5 (Mittel aus 3 Best.) erhalten mit wenigstens 0,205 (0,2)% C, 0,032 Fe + Al. Diese Verunreinigungen sind durch abermaliges Schmelzen mit 150 Amp. nicht zu entfernen. LEDERER (*Dissert.*, 19). Zur Darst. von völlig reinem Mo muß man das Handelsprod. längere Zeit mit HCl stehen lassen, wodurch der größte Teil des Al und Fe entfernt wird, das nicht ausgewaschene Pulver wie oben behandeln, wodurch AlCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub> verflüchtigt werden, und unter Beimengung von MoO<sub>3</sub> arbeiten, um C zu entfernen. Man läßt das mehlflein zerriebene Pulver mit HCl einige Zeit stehen, wäscht aus, versetzt nochmals mit HCl, wäscht, läßt wieder längere Zeit mit HCl in Berührung, wirbelt durch Umrühren auf, nutsch ab bis zur Lufttrockenheit, mengt 10 T. und 1 T. MoO<sub>3</sub>, fügt einige Tropfen W. zu, bis eine knetbare M. entstanden ist, formt daraus Prismen, läßt diese 24 Stunden bei gewöhnlicher Temp. trocknen und härtet, indem man die oben erwähnten Stifte mit den Spitzen als Elektroden dicht aneinander aufsetzt, 10 Amp. bei 65 Volt einschaltet und die Stifte dann langsam von einander entfernt, bis das Prisma rotglühend ist. Weiter verfährt man wie oben. Das mit HCl behandelte und mit MoO<sub>3</sub> versetzte Mo-Pulver läßt sich nicht pressen. Fritten durch direkte Widerstandserhitzung ist nicht möglich, da die Prismen nicht leiten, auch nicht nach dem Erhitzen in Gasen, wohl weil nicht leitende niedere Molybdänoxyde als Bindemittel dienen. Arbeiten in reinem H bei gewöhnlichem Druck führt zum Zersprühen bei sehr langem Flammenbogen; das in N oder in NH<sub>3</sub> gibt Mo-N-Verbb. als graubraune poröse Massen. LEDERER (*Dissert.*, 26).

**E. Physikalische Eigenschaften.** — Zu S. 880, Z. 6 v. u. — Pulverförmiges Mo des Handels (von Biermann's Metallindustrie) ist grauschwarz ohne Metallglanz, LEDERER (*Dissert.*, 16); nicht völlig gereinigtes geschm. silberweiß; von lebhaftem Metallglanz; läßt sich gut teilen, ritzt Glas nicht. LEDERER (*Dissert.*, 23). Reines geschm. Mo [s. oben] ist silberweiß (durch Spuren von O im Schmelzofen hervorgerufene gelbe bis gelbbraune Anlauffarben verschwinden durch Reiben mit Sand oder Erhitzen in H) und zeigt lebhaften Metallglanz. Läßt sich durch vorsichtiges Hämmern deformieren, springt aber leicht (weißer fein körniger Bruch): hämmerbar beim Erhitzen in einer H-Flamme bis zur Rotglut. Die Eigenschaft verschwindet während des Erhitzens, da spröde machender O nicht auszuschließen ist. LEDERER (*Dissert.*, 31). — Eisenarmes (0,67% Fe) Mo ist hell, weiß, völlig homogen, von körnig-kristallinischem Bruch, läßt sich leicht bearbeiten, ist in der Hitze schmiedbar; eisenreicheres (1,84% Fe) ist hell, glänzend (ziemlich lange am der Luft haltbar), hat glatten, scharfkantigen und homogenen Bruch, läßt sich an der Schmirgelscheibe etwas schleifen, ritzt Glas und Stahl. W. MUTHMANN, L. WEISS u. A. MAI (*Ann.* 355, (1907) 113). — Nach (12<sup>b</sup>) dunkelgraues Pulver. BURGER.

Zu S. 880, Z. 5 v. u. — D<sub>4</sub> 10.2101 (bezogen auf die Leere, Mittel aus 10.2202 und 10.2000 an zertrümmerten Stücken; nicht zertrümmerte gaben im Mittel aus 4 Best. 10.0466); demnach At.-Vol. 9,4. LEDERER (*Dissert.*, 33).

Zu S. 881, Z. 1 v. o. — Härte 5.5 (Mohs'sche Skala). LEDERER (*Dissert.*, 31).

Zu S. 881, Ende des ersten Absatzes. — Man kann [wie, ist nicht angegeben] ein duktiles Mo erhalten. Die Zugfestigkeit beträgt bei Draht von 0.125 mm Durchmesser 14400 bis 18700 kg/qcm, bei solchem von 0.037 mm Durchmesser 14400 bis 18700, bei solchem von 0.037 mm 19400 bis 22400 kg/qcm [bei hart gezogenem Klavierdraht von 0.075 mm im Durchschnitt 36500], nimmt also mit dem Ausziehen zu. Dasselbe gilt vom spez. Gew.; D. vor dem Ziehen 10.02; nach dem Ziehen: bei 0.25 mm 10.04, bei 0.037 mm 10.29. Die Härte hängt sehr von dem Grade der Bearbeitung und der Verunreinigung ab. C. G. FLINK (*Am. Electrochem. Soc.; Met. Chem. Engng.* 8, (1910) 341; *Chem. N.* 104, (1911) 34).

Zum zweiten Absatz auf S. 881. — Reflexionsvermögen für Licht der Wellenlängen 0.4 bis 12.0  $\mu$ . W. W. COBLENTZ (*J. Franklin Inst.* 170, 169; *C.-B.* 1910 II, 1359). — Im Funken-Spektrum der Mineralien sind charakteristisch die Linien 6029 im Orange, 5888 im Orangegelb, 5569, 5532 und 5505 im Grün. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 222). Das Funkenspektrum des Metalls ist im Orange und Rot ziemlich linienreich. [Messungen zwischen  $\lambda = 5858$  und 6746 im Original; hellste Linien ( $i = 5$ ) 5888.57 und 6030.83.] J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 118, (1909) 521). Auch in Gelb bis Blau finden sich zahlreiche bei längerer Belichtung sich stark vermehrende Linien. [Messungen zwischen  $\lambda = 4626$  und 5792 im Original; hellste Linien ( $i = 8$ ) 4760.40, 5506.71, 5533.28; ( $i = 5$ ) 4731.66, 4819.46, 5360.75, 5549.65.] EDER u. VALENTA (*a. a. O.*, 1088). Die meisten der Linien des Funkenspektrums finden sich auch im Bogenspektrum. In letzterem ist die Helligkeit im Rot bedeutend größer. Das Bogenspektrum entsteht leicht mit Mo und mit Molybdaten zwischen Kohlenelektroden. Es ist hell und besteht aus sehr zahlreichen, zumeist scharfen Linien. [Vgl. die Unterss. von HASSELBERG (*Astrophys. J.* 16, (1902) 300; 17, (1903) 20) zwischen  $\lambda = 3463$  und 5893, sowie die von EXNER u. HASCHEK (*Wellenlängentabellen* 1904, I) im Ultraviolett von  $\lambda = 2302$  bis 4672.] Rot und Orange weisen viele charakteristische Linien [im Original Messungen von  $\lambda = 5456$  bis 7242] auf, von denen die Hauptlinien gute Erkennungsmittel für kleine Mengen von Mo sind.  $i = 10$ :  $\lambda = 5506.74$ , 5533.25, 5570.67, 6030.84, 6619.35;  $i = 9$ :  $\lambda = 5689.39$ ;  $i = 8$ :  $\lambda = 5632.71$ , 5650.39, 5722.96, 5751.63, 5792.09, 5858.51, 5888.58, 5929.09, 6650.57. Molybdänsäure gibt im elektrischen Flammenbogen bei hoher DD. ein Bandenspektrum, das dem der Niobsäure ähnelt, aber weniger deutlich ist. Seine Linienkomponenten sind gegen Rot zu abgeschattiert und schwächer und undeutlicher als die des Linienspektrums. Vermutlich tritt ein bandenförmiges Verbindungsspektrum der Molybdänsäure auf. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 119, (1910) 549). Im starken magnetischen Felde werden die Linien unregelmäßig aufgelöst. P. ZEEMAN (*Arch. néerland.* 13, (1908) 260). Von der ungeheuer großen Zahl von Triplets erfahren nur wenige durch den Zeeman-Effekt eine normale Trennung. R. JACK (*Ann. Phys.* [4] 28, 1032; *C.-B.* 1909 I, 1536).

Zu S. 881, Z. 7 im dritten Absatz. — Spez. Wärme 0.055, Atomwärme 5.33. RICHARDS u. JACKSON (*Z. physik. Chem.* 70, II. Arrheniusfestband. 414; *C.-B.* 1910 I, 1328). — Spez. Wärme 0.0461 (Mittel aus 0.04594, 0.04600, 0.04609, 0.4638), also At.-Wärme 4.4. Die früheren Werte scheinen zu hoch zu sein. LEDERER (*Dissert.*, 32).

Zu S. 881, Z. 2 v. u. im dritten Absatz. — Kommt in der Bunsenflamme zur hellen Rotglut, wobei etwas MoO<sub>3</sub> entweicht. Längeres Erwärmen macht härter, sodaß manchmal Glas geritzt wird, und spröder. Glüht im Knallgas-

gebläse mit gelblich weißem intensiv blendendem Licht unter Entw. eines starken weißen Rauches von  $\text{MoO}_3$ . Selbst in der höchsten Weißglut schmelzen ganz dünne Kanten oder Spitzen nicht. Ein Anschmelzen erfolgt, wenn C aufgenommen wird, z. B. im Gasolin-Knallgasgebläse. LEDERER (*Dissert.*, 31). Technisches Mo hat den Schmp.  $2110^\circ$ . O. RUFF mit O. GOECKE (*Ber.* **43**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 181).

Zu S. 881, Ende des vierten Absatzes. — Thermomagnetische Eigenschaften: HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, 1027; *C.-B.* **1910** II, 857). — Elektrischer Widerstand von duktilem Mo [s. oben] bei  $25^\circ$  5.6 Microhm/cm für hart gezogenen Draht, 4.8 für angelassenen. Temperaturkoeffizient ( $0^\circ$  bis  $170^\circ$ ) 0.0050. FINK.

**F. Chemisches Verhalten.** — Gleich hier hinter ist auf S. 881 einzufügen. — Mit dem des reinen geschm. Mo im Folgenden stimmt das des nicht völlig reinen [S. 1447] gut, das des unreinen Pulvers des Handels [S. 1447] ziemlich überein. Näheres bei LEDERER (*Dissert.*, 23 u. 16).

1. *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Zu S. 881, Z. 3 dieses Abschnitts. — Duktilem gezogenes Mo behält seinen Glanz fast unbeschränkt. FLINK.

Zu S. 881, Z. 8 im Abschnitt F. 1. — Das Aussehen bleibt an gewöhnlicher Zimmerluft ziemlich lange beständig, wird nach und nach oberflächlich messinggelb bis bronzefarben, in Laboratoriumsluft sehr schnell mißfarben. Die Oxydation erfolgt beim Erhitzen an der Luft schneller, beim pulverisierten unter Erglimmen zu  $\text{MoO}_3$ . Beim Erwärmen in O erscheinen zunächst Anlauffarben (wie Gelb, Braun, Blau, Blaurot und Schwarz), dann glimmt das schwarze Prod. plötzlich auf und verbrennt mit hellem weißen Lichte zu gelblichweißem  $\text{MoO}_3$ . Das Pulver brennt in O nach dem Einleiten der Rk. von selbst weiter. LEDERER (*Dissert.*, 35).

Zu S. 881, Z. 2 v. u. im Abschnitt F. 1. — Das nach ( $12^b$ ) erhaltene verbrennt im Tiegel bei  $300^\circ$  bis  $400^\circ$ . BURGER.

Zu S. 881, Ende des Abschnitts F. 1. — Hierher die Angaben von DELÉPINE über Oxydationswärme im dritten Absatz auf S. 881. Dann ist anzufügen: Die 167 Kal. entsprechen 27.84 für 1 Aeq. Verbrennungswärme gef. 1756 cal. für 1 g (Mittel aus 1756.8, 1744.8, 1786.3), also 28.096 Kal. für 1 Aeq. LEDERER (*Dissert.*, 38). Temperaturabhängigkeit der Valenz zwischen Mo und O: BILTZ (*Nachricht. Götting.* **1905**; *C.-B.* **1909** I, 487).

2. *Verhalten gegen Wasserstoff und Wasser.* — Zu S. 881, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Erleidet beim Glühen in H keine Veränderung. Die Anlauffarben verschwinden. LEDERER.

Zu S. 881, Z. 5 im vorletzten Absatz. — W. färbt sich bei wochenlangem Stehen mit Mo blau durch B. niederer Molybdänoxyde; das Mo überzieht sich mit einer gelbbraunen Oxydschicht. Luftfreier W.-Dampf färbt erhitztes Mo gelb, braun und blau, wirkt weiter selbst beim Glühen nicht. Gewichtszunahme 0.0061 g auf 1.0838 g. LEDERER (*Dissert.*, 37).

3. *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — Zu S. 882, Z. 1 v. o. — Reagiert viel langsamer als Cr mit  $\text{NH}_3$  bei  $850^\circ$ ; nur ein kleiner Teil des Metalls wird in Nitrid verwandelt. HENDERSON u. GALLETLY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 15).

Zu S. 882, Absatz 1. letzte Zeile. — Vollständige Analogie der Schwefelverbb. des Mo mit denen des W: CORLEIS (*Ann.* **232**, (1885) 244).

4. *Halogene.* — Auf S. 882 ist in den zweiten Absatz einzufügen. — Cl bildet auf Mo sofort einen blauschwarzen Überzug, der beim Erwärmen als dunkel-

rotbrauner Dampf verschwindet. Mo glüht dabei auf und verbrennt im konstanten Cl-Strom ohne weitere äußere Wärmezufuhr völlig zu  $\text{MoCl}_5$ , das sich an kälteren Stellen des Rohrs als dunkelblauer Beschlag absetzt. — Br und Br-W. erzeugen einen gelblichweißen Überzug von Molybdänbromid [welchem?]. Br-W. wird beim Schütteln mit pulverisiertem Mo sofort entfärbt. LEDERER (*Dissert.*, 36).

5. *Phosphor, Bor, Kohlenstoff nebst seinen Verbindungen und Silicium.* — So lies auf S. 882 im dritten Absatz. Dann füge auf Z. 7 desselben Absatzes ein. — In Holzkohlenpulver geglühtes Mo nimmt C auf und wird dadurch härter. LEDERER. [Hierher auch der Satz von Z. 8 und 9 im Abschnitt F, 1 auf S. 881.] Gasförmige Kohlenwasserstoffe geben an erhitztes Molybdän C ab (0.0014 g an 1.3266 g Mo). LEDERER.

6. *Alkalien, Alkalikarbonate und Oxydantia.* — Zu S. 882, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Alkalihydroxyde wirken nicht. LEDERER (*Dissert.*, 37).

Zu S. 882, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Schm. Oxydantia ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) greifen leicht an. FINK.

Zu S. 882, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Geschm.  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  lösen ziemlich energisch unter Entw. von viel NO und B. der Molybdate. Erwärmt man nur so weit, daß das Nitrat bzw. Molybdat eben noch fl. bleiben, so wird Mo quantitativ in Molybdat übergeführt. Erhitzt man stärker, so wird die Rk immer heftiger, bis schließlich das Mo aufglüht, in der Fl. umherschleudert und nach kurzer Zeit durch Gasblasen an die Oberfläche getragen wird, auf der es rotiert. Dabei entweicht neben NO ein weißer Rauch von  $\text{MoO}_3$ . Nach dem Aufglühen des Mo geht ohne weiteres Erhitzen von außen Mo völlig in Molybdat über. LEDERER.

7. *Säuren.* — Zu S. 882, Z. 1 des letzten Absatzes. —  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl greifen ziemlich schnell an (Unterschied von W). FINK.

Zu S. 882, Z. 2 v. u. — Verd.  $\text{HNO}_3$  wirkt in der Kälte nicht sofort, färbt in der Wärme unter Entw. von Stickstoffoxyden gelb, braun und blau, bis eine Schicht von  $\text{MoO}_3$  die weitere Einw. hindert. Diesen Überzug bildet konz.  $\text{HNO}_3$  sofort. Er wird durch Alkalihydroxyde sofort gelöst. Verd. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greifen nicht an. Verd. HCl wirkt auch beim Kochen nicht, konz. löst bei längerem Erhitzen Spuren. Das Gemisch mit  $\text{HNO}_3$  löst; beim Erwärmen entweicht  $\text{MoCl}_5$  als Gas, das durch die charakteristische Flammenfärbung und durch Einleiten in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  nachweisbar ist. LEDERER (*Dissert.*, 36).

9. *Verschiedenes.* — Zu S. 883, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Peptisation des koagulierten Kolloids von Mo und Verwendung des Prod. zu Geschossen oder Glühfäden wie bei W [S. 1401]. Überführung in den kolloiden Zustand wie bei Ti [S. 1210].

Zu S. 883, Ende von Abschnitt 9. — Geht anodisch in n. KOH stets sechswertig in Lsg. Bei tieferen Temp. entwickelt sich bei der Auflösung auch O elektrolytisch. H. KUESSNER (*Z. Elektrochem.* 16, 754; *C.-B.* 1910 II, 1283).

10. *Analysen.* — Zu S. 884, vor Abschnitt G. — Das nach S. 1447 gereinigte Metall ist frei von irgendwelchen anderen Elementen und ergab 99.97, 100.14, 99.89% Molybdän. LEDERER (*Dissert.*, 30). — Nach (12<sup>b</sup>) dargestelltes enthält nach BURGER:

Mo	97.7	96.71	98.1
Ca	0.98	1.77	1.03
Fe	1.02	1.12	

H. *Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen.* a) *In der Beleuchtungstechnik.* — Zu S. 884, Z. 1 des vorletzten Absatzes. — Ist (neben W) besser als jedes andre bekannte Metall außer Ta zu Leuchtkörpern geeignet. [Näheres im Original.] W. W. COBLENTZ (*J. Franklin Inst.* 170, 169; *C.-B.* 1910 II, 1360). [Vgl. a. oben unter F, 9.]

Zu S. 884, Ende des vorletzten Absatzes. — ALLG. ELEKTRIZITÄTS-GES. (D. R.-P. 207395 (1907); C.-B. 1909 I, 1129). WOLFRAM-LAMPEN A.-G. (D. R.-P. 209349 (1908); C.-B. 1909 I, 1622; D. R.-P. 237014 (1910); C.-B. 1911 II, 410). LUX (D. R.-P. 210325 (1905); C.-B. 1909 I, 1787; D. R.-P. 212104 (1906); C.-B. 1909 II, 393; D. R.-P. 212962 (1905); C.-B. 1909 II, 1286; D. R.-P. 216903 (1905); C.-B. 1910 I, 215). — Molybdän als Zusatz bei Bogenlichtelektroden. GEBRÜDER SIEMENS u. Co. (D. R.-P. 216800 (1908); C.-B. 1910 I, 214).

b) *Zu Legierungen.* — Zu S. 884, Z. 8 v. u. — HÉLOUIS reduziert Mo-Salze durch eine Legierung von Al und Na (*Franz. P.* 252973; *Monit. scient.* [4] 10, 197; *J. B.* 1896, 607). [Vgl. a. die Nachträge zu Mo und Al.] — Legierung von 90% bis 89% Al und 9 bis 10 Co mit 0.6 bis 1 Molybdän. W. BORCHERS u. H. SCHIRMEISTER (D. R.-P. 242313 (1911); *Z. angew. Chem.* 25, (1912) 283).

Zu S. 884, Z. 2 v. u. — Erhöht die Säurebeständigkeit der Cr-Fe-Legierungen, ohne die mechanischen Eigenschaften erheblich zu beeinträchtigen, noch mehr als W. Doch konnte eine dauernde Widerstandsfähigkeit gegen konz. HCl durch Zusatz von Mo zu Fe-Cr-Legierungen nicht erzielt werden. FH. MONNARTZ (*Metal.* 8, 161, 193; C.-B. 1911 I, 1800). — Legiert sich auch mit Cu und Platin. LEDERER (*Dissert.*, 39).

d) *Bei der Photographie.* — Zu S. 885, Absatz 2. — Molybdänhaltige lichtempfindliche Schichten und molybdänhaltige Eisenblaupapiere: NEUE PHOTOGRAPHISCHE GESELLSCHAFT (D. R.-P. 206320 (1907); C.-B. 1909 I, 1130).

e) *Zu verschiedenen Zwecken.* — Gleich hier hinter ist auf S. 885 einzufügen. — Zu Widerstandsdrähten für elektrische Öfen. R. WINNE u. C. DANTSZEN (*Met. Chem. Engng.* 9, (1911) 537).

Zu S. 885, Z. 5 des dritten Absatzes. — In der Färberei. — Molybdänphosphat zur Blaufärbung der Faser. F. W. SCHMIDT (D. R.-P. 68417 (1892), 69410 (1892); *Ber.* 26, *Ref.*, 639, 848; *J. B.* 1893, 580).

Zu S. 885, Z. 12 des dritten Absatzes. — MoO<sub>3</sub>-Lsg. als H-Überträger. J. REICH (*Elektrolyt. Reduktion von Nitrokörpern mit Mo als H-Überträger, Dissert., München* [Technische Hochsch.] 1910). Mo und seine Verbb. bei der Darst. von NH<sub>3</sub> aus N und H: BADISCHE ANILIN- u. SODA-FABRIK (D. R.-P. 246377 (1910); *Chem. Ztg.* 36, (1912) *Rep.*, 291). Mittels HNO<sub>3</sub> durchzuführende Oxydationen werden vorteilhafter in Ggw. von Molybdänverbb. als von Vanadinverbb. vorgenommen. KINZLBERGER u. Co. (*Österr. P.*; *Z. Elektrochem.* 15, (1909) 765); D. R.-P. 228664 (1908); C.-B. 1910 II, 1789). MoO<sub>3</sub> als O-Überträger bei der Elementaranalyse verhält sich wie W [S. 1402]. — MoS<sub>3</sub> ist als Lötmittel wie WS<sub>3</sub> [S. 1402] zu gebrauchen.

**J. Analytisches.** — [Die folgenden Ergänzungen zum Teil mit Hilfe von G. POHL *Beitr. z. Kenntn. einiger Verbb. des Mo., Dissert., Bern 1906*, 5 bis 26].

I. *Als Reagens.* c) *Auf organische Substanzen.* — Zu S. 886, Absatz 2, Z. 2 v. u. — Auf Harnsäure. CERVELLO (*Arch. exp. Path.* 61, 434; C.-B. 1909 II, 2098).

II. *Nachweis.* — Zu S. 886, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Dioxymaleinsäure in k. verd. wss. Lsg. gibt mit Molybdaten Rotfärbung, die durch Säure verschwindet. H. J. H. FENTON (*Proc. Chem. Soc.* 24, 133; *J. Chem. Soc.* 93, 1064; C.-B. 1908 II, 497). [Andere Rkk. bei den Molybdaten]

III. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* Als Metall. — Zu S. 886, Z. 2 v. u. — RAMMELSBURG (*Z. anal. Chem.* 5, (1866) 201). BAERWALD (*Dissert., Berlin 1885*). MUTHMANN (*Ann.* 238, (1887) 108).

Als MoO<sub>3</sub>. — Zu S. 887, Z. 1 v. o. — KLAPROTH (*Beiträge zur chem. Kenntnis der Mineralkörper*, 1795, II, 273). JOHN (*Chem. Labor., Berlin 1808*). BERLIN (*J. prakt. Chem.* 49, (1850) 444). ULLIK (*Ber. Wien. Akad.* 1867, 1). WERNAE (*Z. anal. Chem.* 14, (1875) 1). HUNDESHAGEN (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 141). FRIEDHEIM u. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 77). BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* 37, 438; C.-B. 1898 II, 608).

Als MoS<sub>2</sub>. — Zu S. 887, Z. 2 v. o. — ROSE (*Handb. anal. Chem.*, 3. Aufl., Braunschweig 1851, II, 355). BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* 71, (1857), 449). ZENKER (*J. prakt. Chem.* 58, (1853) 260). TUTTLE (*J. B.* 1857, 588). — Hinter: „*Z. anal. Chem.* 23, 413 (Ref.)“ ist einzufügen: *Ber.* 15, (1882) 1925).

Mit Bleiacetat. — Zu S. 887, Z. 4 v. o. — PFAFF (*Handb. anal. Chem.*). BERZELIUS (*Pogg.* 4, (1825) 155).

Als Molybdat des Ba, Ca, Pb, Cd, Bi. — Zu S. 887, Z. 5 v. o. — SONNENSCHEIN (*J. prakt. Chem.* 53, (1851) 181).

IV. *Maßanalytische Bestimmung.* — Oxydimetrisch. — Zu S. 887, Z. 5 v. o. im zweiten Absatz. — RAMMELSBERG (*Pogg.* **5**, (1825) 203; **127**, (1886) 281). MASCOUO (*Gazz. chim. ital.* **4**, (1874) 567; **16**, (1886) 243). ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 779). KRÜSS (*Ann.* **225**, (1884) 1). KOPP (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 186; *C.-B.* **1902** I, 953). BRAKES (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 832; *C.-B.* **1902** II, 479). FRIEDHEIM (*Ber.* **35**, 791; *C.-B.* **1902** I, 743).

Jodometrisch. — Zu S. 887, Z. 8 v. u. im zweiten Absatz. — GOOCH u. PULMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **12**, 449; *C.-B.* **1902** I, 374). C. C. PERKINS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **29**, 540; *Z. anorg. Chem.* **67**, 367; *C.-B.* **1910** II, 387).

Mit Methylenblau. — Zu S. 887, Ende des zweiten Absatzes. — E. KNECHT u. F. W. ATACK (*Analyst* **36**, 98; *C.-B.* **1911** I, 1323).

V. *Elektrolytische Bestimmung.* — Zu S. 887, Z. 2 v. o. im dritten Absatz. — Hinter „2048“ ist einzufügen: *Am. Chem. J.* **1**, 1879 329; *Ber.* **13**, (1880) 751; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 260.

Zu S. 887, letzte Zeile des dritten Absatzes. — SMITH u. HOCKINSON (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 290; *Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 404).

VII. *Trennungen.* — Zu S. 887, Z. 1 im fünften Absatz. — Qualitative und quantitative Trennung von den übrigen Metalbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

Von Silicium. — Zu S. 888, Z. 1 v. o. — W. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* **24**, 635; *C.-B.* **1911** I, 1527).

Von Vanadin. — Zu S. 888, letzte Zeile des dritten Absatzes. — EDGAR (*Z. anorg. Chem.* **58**, 375; *C.-B.* **1908** II, 261).

VIII. *Spezielle Methoden.* a) *Bestimmung in Stahl, Eisen, Ferromolybdän.* — Zu S. 888, Ende dieses Abschnitts. — SVENSSON (*St. u. Eisen* **28**, 853; *C.-B.* **1908** II, 727). BLAIR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1229; *C.-B.* **1908** II, 1292). SCHALLEUR (*Monit. scient.* [4] **23**, I, 263; *C.-B.* **1909** I, 1505). Pozzi-Escot (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1131; *Ann. chim. anal. appl.* **15**, 7; *C.-B.* **1910** I, 571, 867).

b) *Sonstige spezielle Methoden.* — Zu S. 888, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Best. von S im Mo und seinen Eisenlegierungen. W. TRAUTMANN (*Z. anal. Chem.* **49**, 360; *C.-B.* **1910** I, 1989). Best. von Si im Molybdän. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* **24**, 635; *C.-B.* **1911** I, 1527).

Zu S. 888, Absatz 3 v. u., letzte Zeile. — Best. im Molybdänglanz. COLLET u. ECKARDT (*Chem. Ztg.* **33**, 968; *C.-B.* **1909** II, 2039). TRAUTMANN (*Chem. Ztg.* **33**, 1106; *C.-B.* **1909** II, 2040). Analyse von Molybdänglanz. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* **24**, 207; *C.-B.* **1911** I, 755). Best. von Mo im Calciummolybdat. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* **23**, 1981; *C.-B.* **1910** II, 1632).

## Molybdän und Sauerstoff.

Übersicht. — Zu S. 889, hinter Z. 5 v. o. — [Über niedere Molybdänoxyde vgl. a. S. 1455].

A.  $\text{MoO}(\?)$ . Molybdänooxyd. *Molybdänmono-oxyd* (?). b) *Molybdänhydroxyd* (?).  $\text{Mo}_3(\text{OH})_6$  (?). — Zu S. 889, Ende von A, b). — Der aus Lsgg. von  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  oder  $\text{Mo}_3\text{Br}_6$  beim Erwärmen mit Alkalihydroxyden, bei Ggw. eines großen Überschusses der letzteren manchmal auch bei gewöhnlicher Temp., fallende tief schwarze Nd. entsteht unter Entw. von  $\text{H}_2$ , sodaß die Zers. mit einer Aufnahme von O verbunden ist. Bei Zers. von  $\text{Mo}_3(\text{OH})_6\text{Br}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  durch KOH entsteht  $\text{Mo}(\text{OH})_3 : \text{Mo}_3(\text{OH})_6\text{Br}_4 + 4\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mo}(\text{OH})_3 + 4\text{KBr} + 3\text{H}_2$ . [Analytische Belege im Original.] W. MUTHMANN u. W. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 2012).

C.  $\text{MoO}_2$ . Molybdändioxyd. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 890, Darst. (1) von C, a). —  $\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2 + 142800$  cal. (auf 1 g-Mol.). W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **29**, 488; *C.-B.* **1910** II, 370).

Zu S. 890, Z. 2 v. u., Darst. (3). — In dem Reduktions-Prod. ist, wenn man zu hoch erhitzt, Mo, wenn man zu wenig erhitzt,  $\text{MoO}_3$  vorhanden. Die Angabe von GUICHARD (*Rech. sur les Oxydes de Mo, Thèse, Paris 1900*, 22), daß man bei  $300^\circ$  bis  $470^\circ$  reines  $\text{MoO}_2$  erhalten könne, trifft für größere Mengen, selbst bei stundenlanger Einw. von  $\text{H}_2$ , nicht zu. Es bleibt immer noch viel  $\text{MoO}_3$  unreduziert. Dies kann quantitativ entfernt werden, wenn man in trockenem HCl erhitzt, wobei nach GUICHARD (*Compt. rend.* **131**, (1901) 475)  $\text{MoO}_3$  sich verflüchtigt. Man reduziert 5 bis 7 Stunden in  $\text{H}_2$  bei  $450^\circ$  [läßt erkalten, führt in ein anderes Rohr über?], erhitzt das in einem Porzellanschiff befindliche

Gemenge nach vollständiger Verdrängung der Luft in trockenem HCl zur Dunkelrotglut, wiederholt dies zwei- bis dreimal, läßt abkühlen und verdrängt HCl durch CO<sub>2</sub>. M. K. HOFFMANN (*Zur Analyse von niederen Molybdänoxydverb. und Beiträge z. Chemie der Salze derselben, Dissert., Bern (Leipzig) 1903*, 8); C. FRIEDHEIM u. M. K. HOFFMANN (*Ber.* **35**, (1902) 792).

Zu S. 891, Ende des ersten Absatzes. — 10. Durch Elektrolyse von geschm. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>4</sub> oder Ba<sub>3</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> mit höherer Stromdichte. [Näheres s. S. 1460 bei den Molybdaten.] Nicht ganz rein. OTT (*Dissert.*, 11, 14. 15). — 11. Wahrscheinlich beim Rotglühen von MoO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> oder beim Erhitzen in H bei mäßig erhöhter Temp. W. PÜTTBACH (*Ann.* **201**, (1880) 125).

Zu S. 891, Z. 12 v. u. — Nach (10) violettes Kristallpulver. OTT.

Zu S. 891, Z. 11 v. u. — D. 6.34. STEVANOVIC (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 254).

Zu S. 891, Z. 8 v. u. — HCl-Gas verflüchtigt beim Erhitzen nicht. VAN DEN BUGHE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **30**, (1896) 127). — CO<sub>2</sub> zers. in der Wärme. HOFFMANN (*a. a. O.*, 10); FRIEDHEIM u. HOFFMANN. — CCl<sub>4</sub> gibt bei 250° MoCl<sub>4</sub>. A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865.)

Zu S. 891, letzte Zeile. — Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oxydiert zu MoO<sub>3</sub>. HOFFMANN; FRIEDHEIM u. HOFFMANN.

Zu S. 892, vor Abschnitt b). — Zur Oxydation zu MoO<sub>3</sub> gebrauchter O gef. 12.59, 12.47, 12.50, 12.57 (maßanalytisch), 12.31, 12.35, 12.39, 12.41, 12.78 (indirekt)° (ber. 12.50). — Durch Elektrolyse von Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> nach Auskochen mit verd. HCl gef. 24.91° O, von Na<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> nach Auskochen mit W. und NH<sub>3</sub> 74.89 Mo, 25.10 O, von Ba<sub>3</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> nach Auskochen mit HCl 24.91 O (ber. 74.42 Mo, 25.58 O). OTT.

b) *Hydroxyde*. β) MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. — Zu S. 892, Z. 6 v. u. — 3. Aus wss. H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (2 Mol.) und AsH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 Mol.) im geschlossenen Rohr. W. M. DEHN u. B. B. WILCOX (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 29).

**D. Zwischen MoO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub> liegende Oxyde.** a) *Olivengrünes Molybdänoxyd*. — Zu S. 893, Ende. — Löst man 2 g MoO<sub>3</sub> in NH<sub>3</sub>, versetzt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verd. mit W. auf 100 cem und elektrolysiert mit 0.5 Amp. qdm zwischen Platinelektroden, so hat die olivgrüne Fl. an platinierter Pt das Potential -0.03 Volt (Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode). J. REICH (*Elektrolyt. Reduktion von Nitrokörpern mit Mo als H-Überträger, Dissert., München [Techn. Hochschule] 1910*, 15).

b) *Molybdänblau. Allgemeines und von wechselnder Zusammensetzung*. — Zu S. 894, Z. 6 v. o. — Taucht man Blei in eine wie unter D, a) hergestellte MoO<sub>3</sub>-Lsg., so setzt sich bald ein blauer Beschlag ab, der sich allmählich verstärkt. REICH (*Dissert.*, 16). Die elektrolytische Reduktion von MoO<sub>3</sub>-Lsg. (2 g und 11 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 cem) mit 0.49 Volt (0.005 Amp./qdm) ergibt einen blauen Beschlag (Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) auf Pt-Drahtnetz. REICH (*Dissert.*, 229). [Einw. höherer Stromdichten s. bei D, a) (vorher).]

Zu S. 894, Ende des ersten Absatzes. — [Über blaue Verb. vgl. a. S. 924 und 928, sowie Nachträge dazu auf S. 1467 bis 1469.]

e) Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. α) *Wasserfrei*. — Zu S. 894, Z. 10 v. u. — Zers. Ameisensäure beim Erwärmen katalytisch unter B. von CO<sub>2</sub>, H; CO, H<sub>2</sub>O; Formaldehyd, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Hauptsächlich werden CO<sub>2</sub> und H gebildet. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16).

**E. MoO<sub>3</sub>. Molybdäntrioxyd.** a) *Wasserfrei*. — Zu S. 898, Z. 6 v. u. — Erhitzt man 24MoO<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit der auf 18MoO<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ber. Menge H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. auf 140° im Schießrohr, so wird eine reichliche mikrokristallinische Ausscheidung erhalten, die vielleicht eine neue Molybdänsäure ist. Sie hat silbrigen Farbenton, verliert nach dem Trocknen auf Fließpapier bei 150° nicht an Gewicht, ist l. in NH<sub>3</sub> erst nach längerem Kochen. F. ELIAS (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate, Dissert., Bern 1906*. 43).

α) *Bildung und Darstellung*. — Zu S. 898, Z. 2 v. u. — 1. [Vgl. a. das chemische Verhalten des Mo (S. 1449).] Bei der Verbrennung des Mo durch Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehen

181.5 Kal.; bei der Vereinigung von MoO<sub>2</sub> und O 38700 cal. auf 1 g-Mol. W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **29**, 488; *C.-B.* **1910** II, 370). — 1<sup>a</sup>. Röstet man [vgl. S. 878] das käufliche Ammoniummolybdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O), so wird etwas reduziert. Man erhitzt deshalb das Roh-Prod. in O auf Dunkelrotglut 4 bis 5 Stunden in einem schwer schmelzbaren Rohr. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 117); L. OTT (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 4).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 899, Ende des vorletzten Absatzes. — Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen: A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 417; *C.-B.* **1908** II, 26). [Näheres später unter d, β.] Gepulverte Molybdänsäure, die zu Pastillen gepreßt ist, gibt einen Thermostrom in der Richtung des Temp.-Gefälles. A. ILJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 220; *C.-B.* **1908** II, 1407).

δ) *Chemisches Verhalten.* — 3. *Gegen Wasserstoff.* — Zu S. 900, Z. 2 in diesem Abschnitt. — Um Mo zu erhalten, muß man ganz fein pulvern und (0.3 g) 2 bis 3 Stunden intensiv glühen. OTT (*Dissert.*, 6).

4. *Gegen Metalle.* — Zu S. 900, Z. 11 v. u. — Blei, Sn und Hg reduzieren die Lsg. von Mo in HCl zu MoCl<sub>3</sub>. Eine 3.5%ige MoO<sub>3</sub>-Lsg. in 9 n. HCl wird durch Pb zuerst grün, dann braun und schließlich rot; die Reduktion ist nach 5 Tagen beendet. Sn wirkt noch schneller. Mit Hg muß kräftig durchgeschüttelt werden, da sonst HgCl weitere Reduktion verhindert. Am besten wird das Hg von Zeit zu Zeit erneuert. A. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 159).

7. *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — Zu S. 901, Z. 3 von Abschnitt 7. — Eine Mischung von Cl und CO gibt bei Dunkelrotglut MoCl<sub>5</sub>. QUANTIN (*Compt. rend.* **104**, (1887) 223).

Zu S. 901, Z. 7 von Abschnitt 7. — S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt beim Erhitzen flüchtiges Molybdänoxychlorid. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244).

Zu S. 901, Z. 17 v. u. — CCl<sub>4</sub> gibt MoCl<sub>5</sub> bei Rotglut. QUANTIN; bei 510°, CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989); bei etwa 280°. Eine Lsg. von Cl in CCl<sub>4</sub> liefert bei 200° ein gelbgrünes Oxychlorid, gemischt mit unverändertem MoO<sub>3</sub>; bei 225° ein Gemisch gelber und grüner Verb. (wahrscheinlich MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und MoOCl<sub>4</sub>); bei 240° MoCl<sub>5</sub>. A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865).

Zu S. 901, Z. 16 v. u. — Läßt man alkoh. HCl längere Zeit auf MoO<sub>3</sub> einwirken [vgl. a. unter Mo und Cl], so färbt sich der A. grün. Die Färbung verstärkt sich bei längerem Digerieren, ebenso wird der Aldehydgeruch immer intensiver. Aus dem grünen alkoh. Filtrat läßt sich kein krist. Körper isolieren. Die beim Eindampfen zurückbleibende dunkelgrüne gallertartige Masse ist nur teilweise l. in W. mit brauner Farbe; während die ursprüngliche grüne Lsg. bei Zusatz von W. sofort braun wird. Bei Zusatz von Pyridinchlorhydrat entsteht ein Doppelsalz. [Vgl. unter Mo und C.] B. KALISCHER (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W u. Mo, Dissert., Berlin* **1902**, 40). Digeriert man alkoh. HBr mit MoO<sub>3</sub> am Rückflußkühler, so tritt kein Aldehydgeruch auf, eine Reduktion erscheint demnach unwahrscheinlich. Das gelbliche Filtrat ist molybdänhaltig. Aus der Lsg. läßt sich kein krist. Prod. erhalten, beim Versetzen mit Pyridinbromhydrat scheiden sich erst nach wochenlangem Stehen unter dem Exsikkator kleine sternförmige Kristalle, die Molybdän, Brom und einen organischen Rest enthalten, in sehr geringer Menge ab. Wss. konz. HBr bildet mit MoO<sub>3</sub> eine tief braune schwer filtrierbare Lsg., die bei Zusatz von W. blau wird. Aus der Lsg. läßt sich nichts isolieren; selbst nach Versetzen mit KBr krist. KBr unverändert wieder aus. Dagegen liefert die Lsg. nach weiterem Sättigen mit gasförmigem HBr bei Zusatz von Pyridinbromhydrat eine braune grob körnige M., die an der Luft unbeständig ist und große Mengen von HBr auch nach dem Trocknen abgibt. KALISCHER (*Dissert.*, 42).

9. *Gegen Kohle und Kohlenstoffverbindungen.* — Zu S. 902, Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt. — Vgl. a. bei den Molybdänrhodanid-Verbb. auf S. 967 und 1487.

10. *Elektrolyse von Schmelzen und Lösungen.* — So lies auf S. 902 statt „10. Verschiedenes“. [„Verschiedenes“ wird 11.] Dann füge an. — [Zu diesem Abschnitt gehört auch S. 902, Z. 10 bis 8 v. u.] [Vgl. ferner die Molybdate.] — Geschm.  $\text{MoO}_3$  liefert bei der Elektrolyse schwarzes  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  an der Kathode. BUFF u. WÖHLER (*Ann.* **110**, (1859) 264). [Vgl. a. (4) unter g) auf S. 895]. — Die Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , GROTHUS (*Ann. Chim.* **58**, (1806) 10), in HFl, GORE (*Quart. J. Sc.* **6**, (1869) 319), färbt sich an der Kathode blau. Aus ganz schwach saurer Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet sich Mo [wohl nur an Hg-Kathode] quantitativ ab, bei 3 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Lsg. nicht oder in geringer Menge. A. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 154). — Reduziert man eine Aufschemmung von Molybdänsäure in W. elektrolytisch, so erhält man eine blaue Lsg. J. TERWELP (*Beiträge z. Elektrochem. der Molybdate, Dissert., Berlin 1903*, 23). — Die Elektrolyse von  $\text{MoO}_3$  in HFl an Hg-Kathode gibt bei 5 Amp./qcm Molybdänamalgam. FÉRÉE (*Compt. rend.* **122**, (1896) 733). Vgl. a. MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1124; *Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 112). [Näheres s. ds. Handb. V, 2.]

Elektrolysiert man mit Hg-Kathode eine Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in konz. HCl, die durch Verdünnen auf 3.35% Mo in 9 n. HCl gebracht ist, als Kathoden-Fl. (Anoden-Fl. 9 n. HCl) mit 0.023, 0.047 und 0.094 Amp./qcm, so entsteht eine rote Lsg. von  $\text{MoCl}_3$ . [Vgl. (4) unter b, a) auf S. 937.] Die gesamte Stromausbeute nimmt mit Abnahme der Stromdichte zu (38% bei 0.023 Amp. gegen 20% bei 0.094 Amp.). Je geringer die Stromdichte ist, desto länger ist die Periode (10, 35, 71 Min.), in der die Stromausnutzung quantitativ ist. Andererseits sinkt vom Beginn der Entw. von H an die Stromausbeute um so schneller, je größer die Stromdichte ist. Mit Zunahme des Gehalts der Lsg. an  $\text{MoO}_3$  nimmt die Stromausbeute zu, aber viel langsamer als sie bei Erhöhung der Stromdichte abnimmt. Wird die Konz. der HCl kleiner, so sinkt zunächst die Stromausbeute stark, ist bei den Konz. 6 n., 5 n. und 4 n. fast konstant und steigt bei weiterer Verd. wieder (bis zu 1.8 n. von 19% auf 30.35%). Es scheint also eine Änderung des Reduktionsmechanismus einzutreten. Wahrscheinlich entsteht bei geringer HCl-Konz. besonders leicht Mo-Amalgam, das stärker reduziert als Hg, und dessen Wrkg. eine Funktion seiner Konz. ist; zuletzt allerdings kann die Zunahme seiner Konz. nicht mehr die Wrkg. der Verarmung der Lsg. an  $\text{MoO}_3$  aufheben. Die erste schnelle Abnahme der Stromausbeute ist sehr wahrscheinlich durch die B. einer unl. Verb. auf der Kathode bedingt, die als Diaphragma wirkt und die Reduktion verhindert. Je höher die Temp. wird, um so schneller und mit um so höherer Ausbeute erfolgt die Reduktion zu  $\text{Mo}^{\text{II}}$ . An Kathoden aus Pt, Sn und Pb ist die Stromausbeute viel höher als an Hg. Sie ist in 9 n. HCl (3.5%  $\text{MoO}_3$ , 0.042 Amp./qcm) an Pb am besten (fast 100%), während in 4 n. HCl die Reduktions-Wrkg. in der Reihenfolge Sn und Pb, glattes Pt, Hg, platinirtes Pt abnimmt (an Sn und an Pb erfolgt die Reduktion mit vollständiger Stromausbeute bis zum Verbrauch des größten Teils des Depolarisators). Auf die Reduktion an Pb hat die Konz. der HCl keinen Einfluß. An platinirtem Pt geht die Reduktion nur bis zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , aber viel schneller als an blankem. CHILESOTTI (*a. a. O.*, 148). Die Unterschiede des Verlaufs der Rk. an Hg und an Pt sind nur quantitativ. Die Hemmung und die Beschleunigung der Reduktion von  $\text{MoO}_3$  und von  $\text{MoX}_5$ -Verbb. sind durch Änderungen des Kathodenzustandes und wahrscheinlich durch Einfluß geringer Mengen  $\text{Mo}^{\text{II}}$  zu erklären. Am platinirten Platin wird die sekundäre Reduktion des  $\text{MoO}_3$  durch H zu  $\text{MoX}_5$  durch die Kontaktwirkung des Platinschwarzes so begünstigt,

daß sie bei einem viel tieferen Potential als an den anderen Metallen quantitativ erfolgt. Die weitere Reduktion des MoX<sub>5</sub> bleibt dagegen aus, weil das niedrige Potential, bei dem die Entw. von H erfolgt, die Erreichung eines genügend hohen Kathodenpotentials hindert. Auch die angreifbaren Kathoden aus Sn und Pb wirken katalytisch auf die Reduktion. Dies scheint eng verknüpft zu sein mit der Anwesenheit von Sn- und Pb-Ionen in der Lsg. und mit dem chemischen Reduktionsvermögen dieser Metalle. Auch die Potentialverhältnisse dieser Kathoden [Näheres im Original] machen es wahrscheinlich, daß bei nicht zu hoher Stromstärke die Stromarbeit, mindestens teilweise, in der Entladung der Metallionen besteht, die im neutralen Zustande den Depolarisator chemisch reduzieren. Doch schließt dieses nicht aus, daß die Reduktion gleichzeitig durch den der Kathode angelagerten H bewirkt wird, und daß deshalb diese Kathoden entweder durch die Überspannung oder katalytisch günstig wirken. CHILESOTTI (*a. a. O.*, 208). Bei der Elektrolyse von 3.5% MoO<sub>3</sub> in 9 n. HCl steigt das Potential von Pt gegen die Lsg. zunächst von -1.025 bis zu etwa -0.8 Volt regelmäßig an und springt dann plötzlich auf -0.49 Volt. Der Knickpunkt entspricht der vollständigen Umwandlung von Mo<sup>VI</sup> in Mo<sup>V</sup>. Aus der smaragdgrünen Lsg. können nach der Konzentration unter Zusatz von KCl grüne Kristalle, wohl Doppelverb. des MoOCl<sub>3</sub>, erhalten werden. Der Anstieg des Potentials auf -0.49 Volt, nach dem die Kurve nur sehr langsam steigt, um erst nach fast beendeter Reduktion schnell von -0.45 auf -0.40 Volt zu springen, entspricht dem Auftreten von Mo<sup>III</sup>-Ionen, deren Zunahme nur einen sehr geringen Anstieg des Potentials bewirken kann, da nur sehr wenig im Gleichgewicht mit der komplexen Verb. stehen. Für Mo<sup>IV</sup> ist in der Kurve kein Knick vorhanden. Existiert eine solche Verb., so muß sie sehr unbeständig sein. Mit der Verd. der HCl steigt die Leichtigkeit der Reduktion; das Potential wird stärker positiv. Nach dem ersten Sprung (bei -0.70 bzw. -0.75 Volt) steigt es auf -0.40 bzw. -0.41 Volt und verläuft dann wie in 9 n. HCl, nur daß der letzte Anstieg viel früher (bei etwa -0.35 bis 0.37 Volt) erfolgt und das Potential schnell auf -0.15 bzw. -0.1 Volt steigt. Der letzte Knickpunkt braucht aber nicht einer Verb. Mo<sub>2</sub>X<sub>7</sub> = MoX<sub>3</sub>, MoX<sub>4</sub> zu entsprechen. Während die Lsg. von Mo<sup>V</sup> in 9 n. HCl grün ist, sind die Lsg. in 4 n. und in 2.7 n. HCl gelbbraun wegen Zers. der Komplexe durch W. Der B. der Mo<sup>V</sup>-Verb. in 2.7 n. HCl entspricht das Potential -0.65 Volt, dem ersten Auftreten von MoCl<sub>2</sub> -0.325 Volt. Die Kurve steigt dann ziemlich schnell an, von etwa -0.3 Volt, der Umwandlung in MoCl<sub>4</sub>, an noch steiler bis etwa -0.1 Volt, d. h. bis zur B. von MoCl<sub>2</sub>. CHILESOTTI (*a. a. O.*, 173).

In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (10%ige Lsg. von Ammoniummolybdat in 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird MoO<sub>3</sub> an Hg-Kathode zu einer grünen Lsg. des Mo<sup>III</sup>-Sulfats reduziert. Krist. Verb. konnten aus dieser Lsg. nicht erhalten werden. A. CHILESOTTI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 349). Die Kathoden-Lsg. wird erhalten durch Zers. von Baryummolybdat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder am besten durch Lösen von Molybdänsesquioxihydrat in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zur völligen Umwandlung des Mo in MoO<sub>3</sub>. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 150). Die Lsg. mit 3 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verhält sich bei der elektrolytischen Reduktion (0.042 Amp./qcm) mit Hg-Kathode wie die Lsg. in 9 n. HCl [s. oben]. Bei der in 10 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist die Stromausbeute zunächst 100% (viel höher als in 3 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sinkt dann plötzlich auf etwa 35%, wächst hierauf langsam an und nimmt wieder ab. An Pt ist die Stromausbeute zuerst klein, erreicht nach etwa 40 Minuten ein Maximum und liegt in 3 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> höher als in 10 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Gang der Reduktion wird durch die Konz. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht besonders beeinflusst. Am Anfange der Reduktion wird die Platinkathode schwach gelblich; in 3 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht an der Kathode eine blaue Verb., die sehr langsam in Lsg.

geht. An dem löslichen Sn verläuft die Reduktion in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. ebenso wie in  $\text{HCl}$ -Lsg., an dem unl. Pt dagegen ganz anders: an diesem entwickelt sich zuerst  $\text{H}_2$ ; nach 18 Minuten ist die Stromausbeute 99,24, nach 41 und 73 Min. 100%, nach 88 Min. 93,39%; sie sinkt dann schnell und beträgt nach 239 Min. 0,60%. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. färben sich bei der Reduktion zuerst blau, dann braun, endlich tief olivengrün und werden an der Luft sehr schnell braunrot. Bei sehr langer Dauer wird, besonders an Pb, auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert. A. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 161). — In Oxalsäure-Lsg. (3,5%  $\text{MoO}_3$  in 2 n. Oxalsäure) ist der Reduktionsverlauf ähnlich wie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg., nur wirkt außer Pb auch Sn als unl. Anode, sodaß die durch die verschiedenen Kathodenmaterialien verursachten Unterschiede noch weniger hervortreten. Die reduzierten Lsgg. [vgl. a. unter Mo und C, S. 1483] sind intensiv braungelb und undurchsichtig. Sie enthalten stets in Suspension eine kleine Menge roten Pulvers, das sich beim Stehenlassen zu Boden setzt. Die Reduktion geht ebenfalls nicht weiter als bis zu  $\text{Mo}^{\text{III}}$ . Die Oxalsäure wird, wohl weil sie in komplexer Verb. mit Mo vorhanden ist, nicht oder unbedeutend reduziert. An Hg fällt die Stromausbeute von 79,63% nach 9 Min. langsam auf 55,66% nach 128 Min., dann schneller auf 25,16% nach 163 Min., hierauf bzw. von 9,04% nach 220 Min. ganz allmählich. An Pb steigt die Stromausbeute von 91,81% nach 6 Min. auf 97,56% nach 17 Min., dann ganz allmählich auf 100% nach 65 Min., sinkt auf 93,18% nach 91 Min., auf 85,58% nach 111 Min., stark auf 48,16% nach 124 Min. und hierauf langsamer. An Pt nimmt die Stromausbeute zunächst schnell ab (von 53,54% nach 6 Min. auf 28,34% nach 36 Min.), steigt dann zu einem Maximum (91,93% nach 84 Min.) und nimmt schließlich schnell (auf 16,70% nach 175 Min.), dann langsamer ab. Ähnlich ist der Verlauf an Sn: Abfall von 81,48% nach 7 Min. auf 67,05% nach 22 Min., Anstieg auf 93,32% nach 62 Min., dann Abfall auf 26,12% nach 160 Min. und hierauf langsamer. CHILESOTTI (*a. a. O.*, 164).

Die Lsgg. von  $\text{MoO}_3$  in 7 n. bis 9 n.  $\text{HCl}$  werden im ersten Abschnitt der Elektrolyse smaragdgrün, welche Farbe die komplexen Salze des  $\text{MoOCl}_3$  zeigen, dann braun und endlich, wohl durch B. von Verb.  $\text{MoCl}_3, n\text{HCl}$ , orangerot. Die Lsgg. in verdünnter  $\text{HCl}$  werden nacheinander gelb, dunkelbraun, braunrot und, wenn die Lsg. fast völlig reduziert ist, intensiv olivengrün. Die letzteren Lsgg. enthalten, wie die orangeroten,  $\text{MoCl}_3$ , sind aber sehr unbeständig, sodaß sie selbst in geschlossenen Gefäßen in  $\text{H}$ -Atmosphäre langsam oxydiert werden (durch Zers. von  $\text{W}$ ), viel schneller in Berührung mit Pt. Sie werden dabei, auch wenn die Oxydation nicht weit fortgeschritten ist, braunrot. Noch leichter oxydieren sich die tief grünen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. des  $\text{Mo}^{\text{III}}$ . Auch die nach der Reduktion intensiv gelbbraune Lsg. in 2 n. Oxalsäure oxydiert sich. Sie wird dabei allmählich purpurrot. Die der grünen Lsg. von  $\text{MoCl}_3$  in 4 n.  $\text{HCl}$  mit dem Potential  $-0,103$  Volt gegen Pt entsprechende orangerote Lsg. zeigt, entsprechend ihrer viel größeren Beständigkeit,  $-0,436$  Volt. In den orangeroten Lsgg. tritt durch Verd. nur eine teilweise Zers. der komplexen Ionen (wahrscheinlich  $(\text{MoCl}_n)^{n-3}$ ) ein. Die viel größere Reduktionskraft und leichte Oxydierbarkeit der verd. Lsgg. erklärt sich durch die größere Konz. an nicht komplexen  $\text{Mo}^{\text{III}}$ -Ionen, ehe noch  $\text{MoX}_2$  auftritt, dessen Menge überhaupt nur sehr klein sein kann. In größerer Menge könnte man letzteres elektrolytisch wohl nur erhalten, wenn man Komplex-B. verwirklichen könnte. CHILESOTTI (*a. a. O.*, 181).

Zu S. 902, Ende. — Gef. nach (1\*) 99,86, 99,87, 99,93%  $\text{MoO}_3$ ; 32,97, 32,97, 33,09 O. Ott. — Das käufliche enthält niederes Oxyd, das durch Glühen höher oxydiert wird. A. ARNFELD (*Beiträge z. Kenntnis der Phosphormolybdate, Dissert., Berlin 1898*, 19).

b) *Wasserhaltig.* — Gleich hier hinter lies auf S. 903. —  $\alpha^0$ ) *Lösungen und Allgemeines.*

Zu S. 903, Z. 3 v. o. — Die wie unter D. a) [S. 1453] hergestellte Lsg. hat bei einer Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 9,5 g in 100 ccm ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode) das Potential

—0.76 Volt an blankem Pt, —0.91 (—0.72) an platinierem. REICH (*Dissert.*, 14). Der an Pb sich zuletzt einstellende Wert —0.48 Volt kommt wohl niedrigeren Oxydationstufen des Mo zu. REICH (*Dissert.*, 16). Reduktionsspannung —0.49 Volt. REICH (*Dissert.*, 20). Der in HNO<sub>3</sub>-sauren Lsgg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O verschiedener Herkunft bei niedrigeren Temp. gebildete weiße Nd. wird durch Wolframsäure veranlaßt, die die Molybdänsäure als Nd. mit sich reißt; doch bleibt ein Teil der Wolframsäure noch ungelöst. L. WÖHLER u. W. ENGELS (*Kolloidchem. Beihefte* 1, 454; *C.-B.* 1910 II, 1194).

γ) *Kristallinisches weißes Molybdäntrioxydhydrat.* γ<sup>2</sup>) MoO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. — Zu S. 903, Z. 2 v. u. — Als Nd. in großen Mengen, wenn man eine Lsg. von 1 Mol. Li<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> mit 7 Mol. HNO<sub>3</sub> (D. 1.20) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach innigem Verrühren mit W. und Stehenlassen in weißen langen Nadeln. M. BRAND (*Über Molybdate, Sulfomolybdate u. Phosphormolybdate des Li.*, *Dissert.*, Bern 1905, 31); EPHRAIM u. BRAND (*Z. anorg. Chem.* 64, 258; *C.-B.* 1909 II, 2131).

Zu S. 904. Ende des ersten Absatzes. — Ist isomer mit MoO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Dies wird durch die Verschiedenheit der Komplexe mit Weinsäure und mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [s. bei Mo und Cl] bestätigt. A. MAZZUCHELLI u. M. BORGH (Gazz. chim. ital. 40, (1910) II, 254).

Zu S. 904, Ende von Abschnitt γ). — Gef. 88.60% MoO<sub>3</sub>, 11.44% H<sub>2</sub>O (ber. 88.56, 11.44). BRAND; EPHRAIM u. BRAND.

δ) *Kristallinisches gelbes Molybdäntrioxydhydrat.* MoO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — Zu S. 904, Z. 19 v. u. — 5. Bildet sich bei der Elektrolyse von Molybdat-Lsg. mit Diaphragma im Anodenraum. TERWELP (*Dissert.*, 21). [Näheres bei den Molybdaten (S. 1460).]

Zu S. 904, Z. 10 v. u. — Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf {010}. Verflüchtigt sich bei Rotglut vollständig. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 26, (1903) 6).

Zu S. 905, vor Abschnitt c). — Gef. (an Kristallen, die sich bei einige Jahre langem Stehen einer Lsg. von Ammoniummolybdat in HNO<sub>3</sub> abgeschieden hatten) 20.00% H<sub>2</sub>O (ber. 20.01). DE SCHULTEN.

c) *Kolloid.* — Zu S. 905, Ende von Abschnitt c). — Molybdänsäure ist in sauren Lsgg. der Molybdate kolloid gelöst. Auch die Lsg. des kristallisierten Dihydrats ist mindestens teilweise kolloid. Bei genügender Konz. der Lsg. sind die Teilchen ultramikroskopisch sichtbar. Die Molybdänsäure erinnert in ihrem Verhalten, namentlich auch bezüglich Dialysierbarkeit und Alterserscheinungen stark an die Kieselsäure. Kolloide, mit kolloider Molybdänsäure gemischte Wolframsäure flockt durch Säuren gemeinsam mit einem Teil der Molybdänsäure (doch um so langsamer, je weniger Wolframsäure vorhanden ist) aus, während kolloide Molybdänsäure allein durch Säuren nicht ausflockt. Durch verd. Gelatine-Lsg. wird Molybdänsäure als Kolloid-Verb. ausgeflockt. Kolloide Wolframsäure hindert schon in geringer Menge diese Ausflockung bzw. löst das ausgeflockte Kolloid. L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 693); L. WÖHLER u. W. ENGELS (*Kolloidchem. Beihefte* 1, 454; *C.-B.* 1910 II, 1195).

d) *Verbindungen.* α) *Mit Basen.* *Molybdate.* — Zu S. 905, Z. 1 des letzten Absatzes. — Durch Einw. von geschm. KNO<sub>3</sub> oder NaNO<sub>3</sub> auf Mo. [Näheres s. S. 1450.] LEDERER.

Zu S. 905, Z. 3 v. u. — *Natriumdimolybdat* zerfällt bei Umsetzung mit Erdalkalichloriden und mit MgCl<sub>2</sub> stets in Mono- und Paramolybdat, am einfachsten nach 4[R<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>] = R<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> + 3R<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>. Bei der Umsetzung mit CaCl<sub>2</sub> mengt sich dem CaMoO<sub>4</sub> sehr wenig, bei der mit SrCl<sub>2</sub> schon mehr 3R''O, 7MoO<sub>3</sub> bei; bei der mit BaCl<sub>2</sub> tritt als erstes Prod. reines 3BaO, 7MoO<sub>3</sub> auf, und erst dann scheidet sich BaMoO<sub>4</sub> ab. F. WESTPHAL (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsauren Salze*, *Dissert.*, Berlin 1895, 52). — Für die *Paramolybdate* ist die Formel 3R<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub> wahrscheinlicher als 5R<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>, wenn man die durchschnittlichen Analyseergebnisse der bei Umsetzung von Ammoniumparamolybdat mit den Chloriden des K, Ba, Sr, Ca, Mg

entstehenden Doppelverbb. [oder Mischkristalle] in Betracht zieht. Statt der Mischungen der Paramolybdate, die bei Umsetzung des Ammoniumparamolybdates durch andere Metallsalze entstehen, wenn in der Kälte gearbeitet und über  $H_2SO_4$  konz. wird, können vielleicht ganz andere Sättigungsstufen erhalten werden, wenn man die gemischten Lsgg. lange in verschlossenen Gefäßen stehen läßt, da sich Ammoniumparamolybdat selbst in der Kälte unter B. von Tri-, in der Hitze unter B. von Tetramolybdat zers., woneben vermutlich in beiden Fällen Dimolybdat auftritt. WESTPHAL (*Dissert.*, 44). Nach der Umsetzung von Rubidiumparamolybdat mit  $BaCl_2$  erscheint die Formel  $5Rb_2O, 12MoO_3$  richtiger als  $3Rb_2O, 7MoO_3$ . Auf dem von ULLICK für die Darst. der Trimolybdate beschriebenen Wege [S. 905 unten] entstehen bei Na, Rb und Cs Paramolybdate. G. WEMPE (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., München [Technische Hochschule] 1911, 75*). Verschiedene Metallparamolybdate sind durch Umsetzung von Natriumparamolybdat mit Metallsalz-Lsgg. zu erhalten. A. JUNIUS (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., Berlin 1905, 11*). Die Schwerlöslichkeit der Erdalkaliparamolybdate scheint mit dem At.-Gew. der Elemente zuzunehmen. WESTPHAL (*Dissert.*, 52).

Zu S. 906, Z. 1 v. o. — So entstehen bei Na, Rb und Cs nicht *Trimolybdate*, sondern *Paramolybdate*. WEMPE (*Dissert.*, 75). Trimolybdate kristallisieren mehrfach aus den Lsgg. der Tetramolybdate. WEMPE (*Dissert.*, 71).

Zu S. 906, Z. 7 v. o. — Die Lsg. der Trimolybdate ist klar und hinterläßt keinen Rückstand; färbt sich mit  $K_4Fe(CN)_6$  braun. Nach längerem Aufbewahren der Salze gibt die Lsg. mit  $K_4Fe(CN)_6$  schmutzig grüne Färbung. WEMPE (*Dissert.*, 23).

Zu S. 906, Z. 10 v. o. — Die Darst.-Weise der *Tetramolybdate* nach ULLICK kann [vgl. a. die einzelnen Verbb.] nicht allgemein angewendet werden. Bei Rb und Cs erhält man unter gewissen Bedingungen Tetramolybdate, bei anderer Konz. einfache und zusammengesetzte Trimolybdate. Letztere entstehen auch beim K, Li und Na. Gut krist. Tetramolybdate (des  $NH_4$ , Rb, Na) erhält man aus den Lsgg. der normalen Molybdate durch die ber. Menge  $HCl$  oder  $HNO_3$  in Prismen des monoklinen oder triklinen Systems; Umsetzung von Alkalitetramolybdaten mit den Salz-Lsgg. anderer Metalle liefert deren Tetramolybdate (wie die des Ba, Tl, Ag). WEMPE (*Dissert.*, 69). Durch Titration mit einer Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator lassen sich die Para- und mithin auch die normalen Molybdate in Tetramolybdate überführen. JUNIUS (*Dissert.*, 32). Die Umwandlung ist nur bei  $(NH_4)_2MoO_4$  möglich. WEMPE (*Dissert.*, 73). Wohl aber liefert die Titration normaler Molybdate mit  $HCl$  bis zum Verschwinden des zunächst ausfallenden Trimolybdates Tetramolybdate. WEMPE (*Dissert.*, 74). Versetzt man Lsgg. der normalen Molybdate mit der auf das normale Tetramolybdat ber. Menge  $HCl$ , so kristallisieren häufig (wie bei Li, Na, Mg) mehrfach oder einfach saure Tetramolybdate. Fügt man zu diesen sauren Lsgg. des  $NH_4$ - oder Na-Salzes andere Metallsalz-Lsgg., so erhält man (wie bei K, Rb, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd) ebenfalls saure Tetramolybdate. WEMPE (*Dissert.*, 71 u. 72).

Zu S. 906, Z. 7 im zweiten Absatz. — Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniummolybdat scheidet Mo auf der Kathode ab. GAHN (*Gilb.* **14**, (1803) 235). Es entsteht ein blauer Nd. SCHUCHT (*Chem. N.* **47**, (1883) 209). Die Lsg. von Ammoniummolybdat in  $HCl$  oder Oxalsäure gibt  $MoO_3$ -Lsg., die w. stark ammoniakalische  $MoO_3 \cdot H_2O$  [s. S. 892] auf der Kathode. E. PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, (1894) 804). [Vgl. dazu auch E. F. SMITH (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 329); SMITH u. HOPKINSON (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 90); L. G. KOLLOCK u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 669, 671); Z. *Elektrochem.* **7**, (1900/01) 957); A. CHIESOTTI u. A. ROZZI (*Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) I, 228).] — Elektrolyse von Molybdat-Lsgg. ( $10^{-6}$  ige von  $(NH_4)_2Mo_2O_7 \cdot 4H_2O$ ; 2- und  $10^{-4}$  ige von  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) ohne Diaphragma

ergibt sehr geringe Einw. An der Kathode scheidet sich ein Nd., meist nur in Spuren, ab. In etwas größeren Mengen erhält man ihn, wenn man mäßig konz. Lsgg. von Ammonium- und Natriummolybdat zwischen einem etwa 50 qcm großen Platinblech als Kathode und einem 10 cm langen dünnen Platindraht als Anode mehrere Tage mit 0.5 bis 1.5 Amp. elektrolysiert. Der Nd., der sich teils von selbst löst, teils nach dem Trocknen leicht von der Kathode zu entfernen ist, gibt nach Waschen mit W. und Trocknen bei  $100^\circ$  57.05, 64.13, 64.3% Mo; 8.43, 9.27, 9.72% an  $\text{MoO}_3$  fehlenden O; 14.12, 17.21, 14.10%  $\text{H}_2\text{O}$ . Er ist nicht einheitlich. Elektrolysiert man mit Diaphragma  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -Lsg. mit kleiner Anodenstromdichte, so scheiden sich an der Anode sehr bald in k. W. wl., in h. etwas leichter l. Salze von nicht einheitlicher Zus. aus. Meist entsprechen sie  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (gef. 4.2 bis 4.5%  $\text{NH}_3$ , 83.5 bis 83.8  $\text{MoO}_3$ ). Die Anoden-Fl. wird bei längerem Stromdurchgang intensiv gelb; im wesentlichen durch B. von  $\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gef. nach Umkristallisieren 79.68%  $\text{MoO}_3$ , ber. 80). Ist die Kathode größer als die Anode, so wird an letzterer nach längerem Stromdurchgang ein gleiches Salz wie vorher erhalten. Die Kathoden-Fl. färbt sich in kurzer Zeit intensiv blau, bis sie alkal. wird und durch Zers. durch  $\text{NH}_3$  ein braunes Oxidhydrat sich abscheidet. Das trotz der intensiven Färbung in kleiner Menge auftretende blaue Prod. ist wohl  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  bzw.  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Es kann durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ae., Bzl. oder Ligroin nicht ausgefällt werden, wird durch A. zers. Es ist ll. in W. und reagiert sauer. In alkal. Lsg. wird die Blaufärbung nicht erhalten. Auch  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Lsg. gibt im Anodenraum  $\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das aber nach der Isolierung stets noch Na enthält. Die Kathoden-Fl. wird nur bei Ansäuerung blau. J. TERWELP (*Beiträge z. Elektrochemie der Molybdate*, Dissert., Berlin 1903, 17). — Die Polymolybdate des Na und Ba geben bei der Elektrolyse ihrer Schmelze  $\text{MoO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  unter Abscheidung von O an der Anode pulverförmiges Mo, niedere Oxyde ( $\text{MoO}$  und  $\text{MoO}_2$ ) und natriumhaltige schwarze Flitter, die wahrscheinlich ähnlich den Wolframbronzen zusammengesetzt sind, aber nicht rein gewonnen werden konnten. Bei niedriger Stromdichte wird beinahe reines Mo erhalten, bei hoher entstehen Prodd. mit mehr O. [Vgl. a. S. 1446.] L. OTT (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate*, Dissert., München [Technische Hochschule] 1911, 12, 15, 23). — Elektrolysiert man  $\text{MoO}_3$ , das in einem Platintiegel von etwa 15 cm Inhalt geschm. ist, zwischen einer Anode aus Platinblech und einer Kathode aus Eisenblech (2 cm Abstand) mit 2 Amp. und 3 Volt bei etwa  $750^\circ$ , so treten in der Schmelze schwarzbraune Schlieren auf und wird an der Kathode eine bleibaumartige grauschwarze M. abgeschieden. Sie enthält 8% bis 10% O, ist also ein nicht trennbares Gemisch von Mo und niederen Oxyden, die aus dem zuerst abgeschiedenen fein verteilten Mo durch Oxydation an der Anode (wohin es durch Konvektionsströme geführt wird) und an der Oberfläche der Schmelze entstehen. Die Schmelze enthielt noch viel solcher Prodd. Sie gibt eine stark alkal. Lsg., die beim Ansäuern mit HCl blau wird. Wird die noch alkal. Lsg. eingedampft, geglüht und geschm., so schwimmen in der Schmelze Flocken, die nach dem Herausnehmen schwarz erstarren. Bei 8 Amp. und 6 bis 7 Volt entstehen schwarze metallische Flitter (Molybdänbronzen?) und violette Kristalle von  $\text{MoO}_2$ ; bei 1 Amp. und 3 Volt (Anode Platindraht) dunkle Flocken, die in Wasser schwarzes schwammiges Aussehen haben und nur ganz wenig  $\text{MoO}_2$  enthalten (das getrocknete grauschwarze Pulver enthielt 5.72% O). Elektrolyse mit Diaphragma (die mangels eines geeigneten Tiegelmateri als nur unvollkommen durchgeführt werden konnte) ergibt schwarze Flitter mit 10.5% bis 12% O.  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  wird sich wie  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  verhalten;  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  wird beim Schmelzen zers. OTT (*Dissert.*, 7). Elektrolysiert man die Schmelze von 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1  $\text{MoO}_3$  bei etwa  $700^\circ$  zwischen einem getriebenen Eisentiegel (4.5 cm hoch, 6 cm weit) als Kathode und einem Eisendraht als Anode mit 2 Amp. und 3 Volt (7 Stunden), so erhält man ein grauschwarzes amorphes Pulver mit 3.23% O und sehr wenig Fe, das sich durch Lösungsmittel nicht entfernen läßt. Geschm. Pb als Kathode nimmt kein Mo auf. OTT (*Dissert.*, 16). Aus der Schmelze von  $\text{K}_2\text{Na}_4(\text{MoO}_4)_3$  erhält man bei etwa  $750^\circ$  zwischen Platintiegel als Anode und Eisenblech als Kathode mit 5 Amp. und 4 Volt nach dem Auskochen mit W. ein amorphes Pulver, das im W. zum Teil Flocken bildet, und schwarze metallische Flitter, die noch K und Na enthielten, nicht rein gewonnen werden konnten und 24% O aufwiesen. OTT (*Dissert.*, 18). Die Schmelze von  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (3 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 7 Mol.  $\text{MoO}_3$ ) liefert nach Elektrolyse zwischen

Platinelektroden bei etwa  $750^{\circ}$  mit 7 Amp. und etwa 6 Volt an der Kathode Klumpen, die nach dem Emporziehen, Entfernen (alle 5 bis 10 Min.), Auskochen mit W. und h.  $\text{NH}_3$  ein violettes Kristallpulver von  $\text{MoO}_3$  hinterlassen. Bei Elektrolyse mit  $D_K, q_{em} = 40$  Amp. (Kathode Platindraht von 0,5 mm Durchmesser,  $I = 20$  Amp.) wird  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_3$  reoxydiert. OTT (*Dissert.*, 13).  $\text{Ba}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  liefert bei etwa  $750^{\circ}$  mit 8 Amp. und 5 bis 6 Volt (4 Stunden) Prodd., die nach mehrmaligem Auskochen mit verd.  $\text{HCl}$  Kristallpulver von  $\text{MoO}_3$  hinterlassen. Ähnliche Ergebnisse sind wahrscheinlich mit Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamolybdaten zu erhalten. OTT (*Dissert.*, 15). Vor dem Gebläse bei etwa  $900^{\circ}$  geschm. Zinkmolybdat gibt bei der Elektrolyse zwischen Platinblech-Anode und Eisenblech-kathode mit 4 Amp. und 5 Volt (2 Stunden, starkes Schäumen) Massen (alle 5 Min. entfernt), die nach mehrmaligem Auskochen mit verd.  $\text{HCl}$  ein eisengraues Kristallpulver mit 22,88% O hinterlassen, und die selbst nach stundenlangem Auskochen mit  $\text{HCl}$  noch etwas Zn enthalten. OTT (*Dissert.*, 19). Stromausbeute (Mittel aus 5 Verss.) 82,12%. OTT (*Dissert.*, 21). — [Weiteres über elektrolytische Reduktion bei  $\text{MoO}_3$  (S. 1455), bei  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  (S. 896) und bei Mo und Cl (S. 1470).]

Zu S. 906, Z. 12 im zweiten Absatz. — Säuren fällen je nach der Natur der Base des Molybdats ein säurereicherer Salz entweder direkt oder nach vorheriger Ausscheidung von  $\text{MoO}_3$ , das wieder in Lsg. geht. [Vgl. bei  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (S. 1463).] F. WESTPHAL (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsauren Salze*, *Dissert.*, Berlin 1895, 26).

Zu S. 907, Anfang des letzten Absatzes. — Na reduziert geschm.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  nicht, außer wenn es durch Elektrolyse [s. vorher] fein verteilt und ohne Möglichkeit, sich zu oxydieren, abgeschieden wird. OTT (*Dissert.*, 20).

Zu S. 908, Ende der ersten Absatzes. —  $\text{KSCN}$  gibt in der sauren Lsg. eines Molybdats keine Farbenänderung, färbt bei Ggw. eines Reduktionsmittels (z. B.  $\text{SnCl}_2$ ) violettrot. Die Färbung kann nicht auf die B. eines persäuren Salzes zurückgeführt werden. Die entstehende Fl. wird durch W. zers. und durch gewisse Substanzen (Weinsäure, Oxalsäure) entfärbt. C. BONGIOVANNI (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 299; *C.-B.* 1908 II, 1255; *Boll. Chim. Farm.* **49**, 789; *C.-B.* 1910 II, 1889). — Gallussäure und Gerbsäure geben mit saurer Ammoniummolybdat-Lsg. weingelbe bis tief dunkelbraune Färbung. E. KEDESZY (*Mitt. Materialpr.-Amt* **25**, 268; *C.-B.* 1908 I, 991). Tannin färbt orangegelb. M. EMM.-POZZI-ESCOR (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, 812; *C.-B.* 1911 II, 1377). — Salicylsäure gibt mit Natriummolybdat in sehr konz. Lsg. einen Nd., bei etwa 20-facher Verd. nicht. J. H. MULLER (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1506; *C.-B.* 1911 II, 1337). Dioxymaleinsäure färbt Molybdate rot. FENTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *C.-B.* 1908 II, 497). — m-Nitrobenzoesäure fällt Ammoniummolybdat-Lsg. nicht. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). — [Über die Rkk. der Tetramolybdate s. a. unter  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (S. 1464).]

β) *Verbindungen mit Säuren.* — Zu S. 908, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Die Anzahl der Mol.  $\text{MoO}_3$ , die eine Säure addieren kann, wenn sie mit einer Lsg. von Molybdänsäure in Berührung gebracht wird, scheint abhängig zu sein von der Anzahl  $(\text{OH})'$ , die in ihrem Anion enthalten ist. Jede  $\text{OH}$ -Gruppe nimmt 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  in Anspruch. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 446).

Zu S. 908, Z. 11 v. u. — Fügt man weißes  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu Weinsäure, so erhält diese eine Drehungssteigerung bis zu einem Verhältnis  $5\text{MoO}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Die besondere Neigung der Weinsäure zur Komplex-B. mit  $\text{MoO}_3$  zeigt sich darin, daß selbst bei einem Überschuß von Jodsäure sämtliches  $\text{MoO}_3$  an der Weinsäure bleibt (obwohl Jodsäure an sich sehr wohl zur B. von Komplexen mit  $\text{MoO}_3$  befähigt ist), wie die Drehung der Lsgg. beweist. [Über die Drehung von Gemischen von Phosphorsäure, Weinsäure und Molybdänsäure siehe das Original.] A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **19**, (1910) II, 439; *C.-B.* 1911 I, 381). [Vgl. ferner unter Mo und C (S. 1484).]

Zu S. 908, Z. 7 v. u. — [Über Perjodmolybdänsäure s. unter Mo und J (S. 1477).]

Zu S. 908, Z. 5 v. u. — Das Ergebnis kann für verd. Lsgg. bestätigt werden. Für die Existenz von  $24 \text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  ist wahrscheinlich eine geringere Verd. notwendig oder die Ggw. von starken Mineralsäuren. Richtungsänderungen in der Kurve der spez. Leitfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg., die mit wachsenden Mengen  $\text{MoO}_3$  versetzt wird, entsprechen den Verhältnissen  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 5 : 1$  und  $= 16 : 1$ . MIOLATI (*a. a. O.*, 422). [Weiteres unter Mo und P.]

Zu S. 908, Z. 4 v. u. — Einfluß der Komplex-B. auf Raumerfüllung und Lichtbrechung gelöster Körper, untersucht an Complexen von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Phosphor-, Arsen-, Jodsäure usw.: E. RIMBACH u. R. WINTGEN (*Z. physik. Chem.* **74**, 233; *C.-B.* **1910** II, 940).

### F. Permolybdänsäuren.

Auf S. 909 lies unter b):

b) *Ozomolybdänsäuren.*  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ . a) *Allgemeines.* — Messungen der Gefrierpunkterniedrigungen [Zahlen im Original] der Lsgg. von gelbem  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (analog verhält sich weißes aus  $\text{MoO}_4(\text{CH}_3)_2$  dargestelltes  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) bei steigendem Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ergeben, daß die Monozomolybdänsäure bis zum Verhältnis  $1\text{MoO}_3 : 1\text{H}_2\text{O}_2$  in der Lsg. polymerisiert ist zu  $(\text{MoO}_4)_8$ . Bei steigenden Mengen  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet sich wohl Diozomolybdänsäure, die sich hydrolysiert. Höhere Persäuren als  $\text{MoO}_5$  entstehen jedenfalls nicht.  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  bildet sich als komplexes Anion wohl bei Zugabe von  $\text{HJO}_3$  zu  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 65).

β)  $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Nun folgt Abschnitt c) von S. 909.

γ)  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Nun folgt Abschnitt b) von S. 909.

Am Schluß von S. 909 ist einzufügen:

c) *Permolybdate.* — Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Molybdate. [Näheres bei den einzelnen Verbb.] Gelbe Salze von  $\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entstehen durch Einw. von Perboraten auf Molybdate. J. BRUHAT u. H. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, 506; *C.-B.* **1905** I, 853).

d) *Komplexe von Ozomolybdänsäuren mit aktiven Säuren.* — Das Sinken des Rotationsvermögens von  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$  auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beruht auf der B. von Ozomolybdotartrat, dessen Anion wohl  $(\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2)\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  ist. Setzt man  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einem Gemisch von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Weinsäure, so steigt das Drehungsvermögen bis zur B. von  $4\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ , bei Verwendung von  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bis zu  $5\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ . [Näheres unter Mo und C.] A. MAZZUCHELLI u. M. BORGHI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 241). [Im Original auch Verss. mit Molybdomalaten.]

## Molybdän und Stickstoff.

A. *Molybdännitride.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Zu S. 910, Z. 5 v. o. — 2. Mo reagiert viel langsamer als Cr mit  $\text{NH}_3$  bei  $850^\circ$ ; nur ein kleiner Teil wird in Nitrid verwandelt. HENDERSON u. GALLETTY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 15). — 3. Schm. man Mo (des Handels) durch den Lichtbogen in N oder  $\text{NH}_3$ , so erhält man graubraune poröse Massen von Mo-N-Verbb. W. LEDERER (*Darst. u. Unters. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 31). — 4. Man erhitzt Mo-O-Verbb. in Ggw. reduzierender Gase mit N unter Druck, z. B.  $\text{MoO}_3$  auf  $500^\circ$  bis  $600^\circ$  mit gleichen Teilen H und N unter 60 Atm. Es sind verwendbar die Oxyde, Hydroxyde, Gemische von Oxyden mit Mo, wie sie z. B. bei unvollständiger Reduktion höherer Oxyde entstehen, Molybdate. Erhitzen in der Leere gibt Mo. — Liefern mit H oder Wasserdampf  $\text{NH}_3$ , dessen fortdauernde Darst. so möglich ist. BADISCHE ANILIN- u. SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 246554 (1910); *Chem. Ztg.* **36**, (1912) *Rep.*, 291).

D. *Molybdän, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff.* c) *Molybdäntrioxyd-Ammoniak.* — Gleich hier hinter ist auf S. 912 einzufügen. — [Ein wesentlicher Unter-

schied zwischen diesen Verb., ausser vielleicht zwischen  $\alpha$ ) (S. 913) und denen des Abschnitts d) besteht nicht.]

9)  $18\text{MoO}_3, 14\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}_2, 18\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 913, Abschnitt 9). — [Die Verb. gehört als e) auf S. 919. Infolgedessen wird Verb. t) auf S. 913 9), Verb.  $\alpha$ ) dagegen u).

d) *Ammoniummolybdate*. — Auf S. 914 ist hinter d,  $\alpha$ ) einzufügen:

$\alpha\alpha$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 9\text{MoO}_3, 17\text{H}_2\text{O}$  (?). — Die Mutterlauge, die aus der h. konz. Lsg. des Ammoniumparamolybdats nach der Abscheidung von  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$  bleibt, enthält  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  und  $\text{MoO}_3$  im Mol.-Verhältnis 1 : 9. — Man trägt eine 18%ige Lsg. von Ammoniumparamolybdat  $[3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$  in der Kälte in verd. HCl (D. 1.1) so lange ein, bis ein dauernder Nd. entsteht, löst diesen durch tropfenweisen Zusatz von HCl, läßt über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen, saugt ab, wäscht mit k. W. und trocknet zwischen Fließpapier. — Nadelförmige Kriställchen. — Gef. 3.20 u. 3.17%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 78.12 u. 78.08  $\text{MoO}_3$  (ber. 3.15, 78.35) F. WESTPHAL (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin 1895, 22 u. 26*).

Versetzt man umgekehrt Ammoniumparamolybdat-Lsg. mit HCl, bis der Nd. dauernd bleibt, so gibt die klare Lsg. warzenförmige Aggregate. — Gef. bei einem Prod. 9.12 u. 9.23%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 82.13 u. 82.12  $\text{MoO}_3$ ; bei einem andern 8.62 u. 8.73  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 81.23 u. 81.28  $\text{MoO}_3$ , sodaß also das Mol.-Verhältnis  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  in dem einen Falle = 1 : 3.27 : 2.77, in dem andern 1 : 3.38 : 3.35 ist. Demnach liegen (auch bei  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1 : 9$ ) jedenfalls Gemenge oder verschiedene saure Salze vor. WESTPHAL.

Auf S. 914 ist hinter d,  $\beta$ ) einzufügen:

$\beta\alpha$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$  (?). — Bildet sich vielleicht bei der Elektrolyse von  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -Lsg. mit Diaphragma an der Anode. J. TERWELP (*Beiträge z. Elektrochem. der Molybdate, Dissert., Berlin 1903, 20*). [Näheres bei den Molybdaten (S. 1460).]

$\gamma$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$ . — Hier hinter lies auf S. 914 gleich [ $\gamma^1$ ) und  $\gamma^2$ ) dort werden  $\gamma^2$ ) und  $\gamma^3$ )]:

$\gamma^1$ ) *Wasserfrei*. — 1. Man löst größere Mengen Ammoniumparamolybdat in wenig h. W. über freier Flamme, läßt stehen und saugt ab. Die Mutterlauge enthält  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3$  im Mol.-Verhältnis 1 : 9. WESTPHAL (*Dissert., 21*). — 2. Man erhitzt eine h. gesättigte 54%ige Lsg. von Ammoniumparamolybdat  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei  $150^\circ$  im geschlossenen Rohr und läßt erkalten. — 3. Man erhitzt 13.5%ige Lsg. ebenso auf  $200^\circ$ . Das Glas wird lebhaft angegriffen. — 4. Man behandelt 27%ige Lsg. wie bei (2). Neben  $\gamma^1$ ) entstehen geringe Mengen seidenglänzender, vermutlich aus dem Trimolybdat bestehender Gebilde. Beim Öffnen des Rohres tritt, ebenso wie bei (2) und (3), Geruch nach  $\text{NH}_3$  nicht auf. Die Mutterlauge enthält  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3$  im Mol.-Verhältnis 1 : 1.77. Sie gibt beim Stehen in offenen Gefäßen und beim Erwärmen  $\text{NH}_3$  ab und liefert schließlich das gewöhnliche Ammoniumparamolybdat. WESTPHAL (*Dissert., 23*). — 5. Entsteht auch aus  $\zeta$ ) oder  $\eta^1$ ) [s. diese] bei  $150^\circ$ . WESTPHAL (*Dissert., 15*). — Nach (1) weißer mikrokristallinischer Nd., so gut wie unl. in k. W., wl. in h. W. Nach (2) bis (4) prismatische Nadeln, nach (4) zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt. WESTPHAL.

	nach	WESTPHAL				
		(1)	(2)	(4)	(4)	(4)
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.29	8.82	8.59	8.90	8.83	
$\text{MoO}_3$	91.71	91.14	91.49	91.43	91.35	91.91
$(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$	100.00	99.96	100.08	100.33	100.18	

Die für (4) angegebene Zahl bezieht sich auf die prismatischen Nadeln. Die Durchschnittsprobe, die also auch seidenglänzende Nadeln enthielt, wies 89.56 u. 87.90%  $\text{MoO}_3$  auf. WESTPHAL.

$\gamma^2$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Zu S. 914, Ende von Abschnitt d,  $\gamma^1$ ). — Die Beschreibung des Äußern der von BERLIN erhaltenen Verb. paßt auf  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , auch

der Gehalt an  $\text{MoO}_3$  (ber. 86.56%). WESTPHAL (*Dissert.*, 29, Fußnote). — 1. Man läßt zu der schwach w. Lsg. von 100 g käuflichem Ammoniumparamolybdat unter beständigem Umrühren 28 ccm HCl, die in 1 ccm 0.1993 g HCl enthält, fließen, wobei der anfangs entstehende Nd. beim jeweiligen Umrühren verschwindet, und läßt stehen. Die Mutterlauge wird weiter mit 10 ccm HCl behandelt. Diese Kristalle sind etwas kleiner als die ersten. Die End-Lsg. ist frei von Mo. Man wäscht die Kristalle mehrmals mit k. W. und trocknet durch Durchsaugen von Luft. Ausbeute 86 g (ber. 94.1). — 2. Man setzt zu der auf Zimmertemp. abgekühlten Lsg. so lange HCl unter ständigem Rühren, bis die Methylorange enthaltende Lsg. sich rötet, und läßt einige Stunden stehen. — 3. Stärker konz. Lsgg. liefern, wenn auch nicht immer, kleine farblose Nadeln. Läßt sich schlechter absaugen und waschen als nach (1) und (2). Zu konz. Lsgg. liefern Trimolybdat. [S. dieses.] — Farblose prismatische, jedenfalls trikline Kristalle, nach (2) größer (bis 4 mm) als nach (1); nach (3) farblose Nadeln wie nach BERLIN. Schmeckt scharf metallisch. Hält sich im gut verkorkten Glase jahrelang. An der Luft ziemlich beständig. Wird beim Erhitzen durch die reduzierende Wrkg. des  $\text{NH}_3$  blaugrün; hinterläßt bei schwachem Glühen reines  $\text{MoO}_3$ . L. in W. klar und ohne Rückstand; nach (3) ll. mit gelblichem Ton unter Ausscheidung eines weißen amorphen Rückstandes. In 100 ccm W. lösen sich (im Apparat von VAN'T HOFF) bei  $15^\circ$  3.5200 g (D. 1.03), bei  $18^\circ$  3.6711 g (D. 1.04), bei  $32^\circ$  4.5961 g (D. 1.05). Über  $35^\circ$  w. W. scheidet  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $3\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [s. dieses] ab. G. WEMPE (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate*, *Dissert.*, München [Technische Hochsch.] 1911, 10). Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  der wss. Lsg. der Verb. nach (1) bei den Verdd. v in l, bezogen auf 1 g-Aeq.:

v	10	20	40
$\Lambda$	73.2	98.8	120.4

WEMPE (*Dissert.*, 67). Die Lsg. rötet Methylorange und Lackmus. Säuren geben keine Ndd.  $\text{BaCl}_2$  liefert eine weiße Fällung, l. in verd. Säuren und im Überschuf des Molybdats;  $\text{MgSO}_4$  erst nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  einen Nd., unl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  $\text{SnCl}_2$  fällt grün, rauchende  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. einen weißen käsigen Nd., l. in  $\text{SnCl}_2$ . Saure  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. fällt weißbläulich.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gibt rotbraune Färbung [nach ULLICK (*Ann.* 144, (1867) 223) charakteristisch für die Tetramolybdate], bei Zusatz von HCl einen rotbraunen dicken Nd., l. in  $\text{NH}_3$  zu einer hellen grünen Fl.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_3$  verändert nicht, gibt nach Zusatz von HCl einen hellroten Nd., l. in  $\text{NH}_3$ .  $\text{AgNO}_3$  fällt einen weißen käsigen Nd., der allmählich gelb wird, l. in  $\text{NH}_3$ , in  $\text{HNO}_3$  und im Überschuf des Molybdats. WEMPE (*Dissert.*, 13).

		WEMPE					
		nach	(1)		(2)		(3)
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7.84		8.01	7.84	86.92	7.90	
$\text{MoO}_3$	86.75	86.40	86.64	86.92	86.37	86.92	
$\text{H}_2\text{O}$	5.42						

$(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  100.01

$\gamma^3$ ) Mit 2.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 914, Z. 2 von Abschnitt d,  $\gamma^2$ ). — Man setzt zur sd. h. Lsg. von Ammoniumparamolybdat h. verd. HCl, filtriert schnell durch einen Heißwassertrichter und läßt erkalten. — Erbsengroße, stark lichtbrechende Kristalle. WESTPHAL (*Dissert.*, 28).

Zu S. 914, Ende von Abschnitt d,  $\gamma^2$ ). — Gef. 7.49 u. 7.84  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 85.33 u. 85.21  $\text{MoO}_3$  (ber. 7.72, 85.58). WESTPHAL.

$\delta$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 914, Z. 7 v. u. (Ende von Darst. (1)). — Aus der einigermaßen konz. Lsg. von  $\eta^1$ ) auch bei etwa  $20^\circ$  in ein bis zwei Monaten.  $\text{NH}_3$  wird nicht abgegeben. [Näheres bei  $\eta^1$ .] WESTPHAL (*Dissert.*, 16).

Zu S. 914, Z. 4 v. u. — 3. Nimmt man bei der Darst. von  $\gamma^2$ ) eine zu konz. Ammoniummolybdat-Lsg., so erstarrt die Fl. bei Zusatz von starker HCl zu einem weißen schmierigen Brei, der sich schlecht absaugen und abwaschen läßt und an der Luft unter teilweiser Reduktion leicht blau anläuft. Er wird auf dem Wasserbade vorsichtig getrocknet. WEMPE (*Dissert.*, 12). — 4. Eine auf 40° unter Umrühren erhitzte gesättigte Lsg. von  $\gamma^2$ ) scheidet große Mengen eines weißen amorphen Nd. ab. WEMPE (*Dissert.*, 14).

Zu S. 914, Ende. — Nach (1) weiße seidengänzende zu Warzen vereinigte Nadelchen. WESTPHAL. Nach (3) wl. in k. W., sl. in h. W. zu einer klaren Fl. Nach (4) ll. in k. W. unter B. von Schlieren, noch leichter l. in h. W. zu einer gelb grünlichen Fl.  $K_4Fe(CN)_6$  färbt rotbraun, nach längerer Aufbewahrung der Verb. im geschlossenen Glase grün. WEMPE. — [S. a. oben unter  $\alpha^a$ .]

Zu S. 915, Ende des ersten Absatzes:

		WEMPE		
		nach	(1)	(2)
$(NH_4)_2O$	10.36		12.87	
$MoO_3$	83.20	83.63	83.30	10.05
$H_2O$	6.44			86.24
$(NH_4)_2O, 3MoO_3, H_2O$ 100.00				

Das Mol.-Verhältnis bei BERLIN ist  $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1 : 2.9$ . WESTPHAL (*Dissert.*, 19, Fußnote).

$\zeta$ )  $5(NH_4)_2O, 12MoO_3$ . — Gleich hier hinter ist auf S. 915 einzufügen. — [Ist wie  $\eta$ ) Ammoniumparamolybdat. Die meisten Eigenschaften von  $\eta$ ) gelten auch für  $\zeta$ .] Die einfachere Gleichung für die Zers. bei 150° zu  $\delta$ ) spricht dafür, daß dem Ammoniumparamolybdat eher die Formel  $\zeta$ ) als  $\eta^1$ ) zukommt. WESTPHAL (*Dissert.*, 15).

$\eta$ )  $3(NH_4)_2O, 7MoO_3$ .  $\eta^1$ ) Mit 4 Mol.  $H_2O$ . — Zu S. 915, Z. 2 v. u. im ersten Absatz von  $\eta^1$ ). — Verliert über  $P_2O_5$  oder konz.  $H_2SO_4$  (in 2 Monaten) die Hälfte des  $H_2O$  (gef. 3.01 und 3.11%; bei 2 bis 3 g in 12½ Stunden), bei 90° (ebenso wie  $\zeta^2$ ) das gesamte (gef. 6.47 und 6.49%). Bei höherer Temp. entwickelt sich  $NH_3$ , bis 150° ganz allmählich. Bei 150° gehen 1.2 Mol.  $(NH_4)_2O$  (bei  $\zeta^2$ ) 2.1 Mol.) fort unter B. von  $\gamma^1$ ); gef. Gesamtgewichtsverlust (bei 2 bis 3 g nach 9½ Stunden) 11.19 und 11.15%, wovon 6.47 und 6.49%  $H_2O$ . Über 190° ist die Abgabe von  $NH_3$  begleitet von einer Dunkelfärbung der M., da durch die reduzierende Wrkg. des  $NH_3$  niedere Oxyde des Mo entstehen. Bei 230° (2 bis 3 g Substanz in 20 Stunden) gef. 18.07 und 18.10% Gesamtgewichtsverlust. WESTPHAL (*Dissert.*, 13).

Zu S. 915, Ende des ersten Absatzes von  $\eta^1$ ). — Aus der frisch bereiteten k. gesättigten Lsg. dialysiert Dimolybdat, während eine Fl., die saurer als das Ausgangsprod. ist, zurückbleibt. [Zahlen im Original.] WESTPHAL (*Dissert.*, 21). Beim längeren Stehen der Lsg. bildet sich Di- und Trimolybdat. Läßt man eine einigermaßen konz. Lsg. bei etwa 20° ein bis zwei Monate stehen [vgl. oben bei  $\delta$ )], so enthalten die abgesaugten und auf Thon getrockneten Kristalle auf 7 Mol.  $(NH_4)_2O$  20 Mol.  $MoO_3$  [Analysezahlen im Original]. Da aber an  $NH_3$  reichere Mutterlauge anhaftet, liegt wohl verunreinigtes Trimolybdat vor. Die Zers. verläuft also nach:  $3(NH_4)_2O, 7MoO_3 = (NH_4)_2O, 3MoO_3 + 2[(NH_4)_2O, 2MoO_3]$ , oder nach:  $5(NH_4)_2O, 12MoO_3 = 2[(NH_4)_2O, 3MoO_3] + 3[(NH_4)_2O, 2MoO_3]$ . Gef. aus 1 Mol. Ammoniumparamolybdat 2.6 Mol. Dimolybdat in der Mutterlauge, sodaß ein Rückschluß auf die Formel der ersten Verb. nicht möglich ist. WESTPHAL (*Dissert.*, 16). Beim Erhitzen der Lsg. bildet sich  $(NH_4)_2O, 4MoO_3$  [s. dieses], und an der Luft unter Abgabe von  $NH_3$  eine molybdänreichere Verb. als  $\eta^1$ ) [s.  $\alpha^a$ )], im geschlossenen Rohr ohne Verlust an  $NH_3$  ein Prod., das basischer als  $\eta^1$ ) ist. Gef.  $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1 : 1.77$ . Die Gleichungen wären:  $3(NH_4)_2O, 7MoO_3 = (NH_4)_2O, 4MoO_3 + 2[(NH_4)_2O, 3MoO_3]$ , oder  $5(NH_4)_2O, 12MoO_3 = (NH_4)_2O,$

$4\text{MoO}_3 + 4[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MoO}_3]$ . Das zweite Prod. ist nicht faßbar, da selbst eine ammoniakalische Lsg. von  $\text{MoO}_3$  beim Verdunsten stets  $\text{NH}_3$  abgibt und  $\eta^1$  liefert. WESTPHAL (*Dissert.*, 21). Bei der Umsetzung mit anderen Chloriden (des K, Ba, Sr, Ca, Mg) bilden sich Mischkristalle m [ $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$ ], n [ $3\text{R}\cdot\text{O}, 7\text{MoO}_3$ ]. WESTPHAL (*Dissert.*, 44). [Näheres später.]

Zu S. 915, Ende. — Mehrmals umkristallisiertes käufliches Salz gab 8.23 u. 8.25%  $\text{NH}_3$ , 81.42 u. 81.47  $\text{MoO}_3$  (ber. 8.28, 81.5). J. TERWELP (*Beiträge z. Elektrochemie der Molybdate*, *Dissert.*, Berlin 1903, 6).

$\vartheta^1$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$ .  $\vartheta^2$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 916, Z. 2 von Abschnitt  $\vartheta^2$ ). — Über die B. aus der Lsg. von  $\eta^1$  s. oben.

e) *Ammoniumpermolybdate*.  $\beta$ )  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 2\text{MoO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 918, Anfang des zweiten Absatzes. — Potential (in n/5. Lsg., bezogen auf aktiven O; gegen die Hg, HgCl, n. KCl-Elektrode) nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	-0.841	-0.832	-0.852
„ 5 Stunden	-0.832	-0.841	-0.832
„ 10 Stunden	-0.827	-0.827	-0.824

$\gamma$ )  $\text{NH}_4\text{MoO}_4$ . [ $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{MoO}_4$ ]  $\gamma^1$ ) *Wasserfrei*. — Zu S. 918, Z. 2 von Abschnitt  $\gamma^1$ ). — Hellgelbe monokline Kristalle mit b{010}, m{110} und q{011}, nach b vollkommen spaltbar. [Kristallographische Einzelheiten im Original und bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 728.) FOCK (*Z. Kryst.* 22, (1894) 29).

Auf S. 919 ist vor *Molybdän und Schwefel* einzufügen:

$\epsilon$ )  $14\text{NH}_3, 18\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}_2, 18\text{H}_2\text{O}$ . — [Hierher Verb.  $\vartheta$ ) von S. 913.]

## Molybdän und Schwefel.

**A. Molybdänsulfide.** a)  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . *Molybdänsesquisulfid*. — Zu S. 919, Z. 5 von Abschnitt A, a). — Man erhitzt Molybdänglanz, der vorher mit HCl ausgekocht ist, in Mischung mit CaO und  $\text{CaFl}_2$  im Flammenbogen mit 110 Volt und 600 bis 800 Amp. in einem kathodischen Graphittiegel (Anode Graphitstab). Man erhält eine steinartige Schlacke, die von einer großen Zahl von kleinen Molybdänkugeln durchsetzt ist, neben sehr schön ausgebildeten Kristallen der Verb. Die Beimengungen werden durch Behandlung mit konz. HCl und durch Schlämmen entfernt. Bei Verwendung geringerer Mengen elektrischer Energie (30 bis 40 Volt, 70 bis 100 Amp.) entsteht Mo [s. S. 880] in ziemlich guter Ausbeute. W. MUTHMANN, L. WEISS u. A. MAI (*Ann.* 355, (1907) 111).

Zu S. 919, Z. 6 von Abschnitt A, a). — Blauschwarze Kriställchen mit rechtwinkligen Formen, gewöhnlich zu Drusen und Stöcken verwachsen. MUTHMANN, WEISS u. MAI.

Zu S. 919, letzte Zeile von Abschnitt A, a). — Konz. HCl greift nicht an. MUTHMANN, WEISS u. MAI.

Zu S. 919, Ende von A, a). — Gef. 64.43% Mo, 31.09 S, 3.18 Fe, 0.81 Si, zusammen 99.51. MUTHMANN, WEISS u. MAI.

b)  $\text{MoS}_2$ . *Molybdändisulfid*. — Zu S. 919, Z. 7 v. u., Darst. (3). — Man schm. 4 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 6 g S in einem Porzellantiegel, fügt nach dem Erkalten 1 g  $\text{MoO}_3$  hinzu, erhitzt wieder im gut bedeckten Tiegel bis zum völligen Schmelzen, setzt nach dem Erkalten noch 1 g  $\text{MoO}_3$  zu, erhitzt auf helle Rotglut und wiederholt dies, bis 5 oder 6 g  $\text{MoO}_3$  verbraucht sind. Nimmt man die ganze Menge  $\text{MoO}_3$  auf einmal, so ist es schwierig, eine gute Schmelze zu erhalten.

Laugen mit h. W. läßt Kristalle der Verb. zurück. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 545).

Zu S. 920, Z. 2 v. o. — Bläulich bleigraue metallglänzende mkr. undurchsichtige hexagonale oder trigonale Tafeln, die sich fettig anfühlen und auf Papier abfärben. D.<sup>15</sup> 5.06. DE SCHULTEN.

Zu S. 920, Z. 5 des zweiten Absatzes. — Molybdänglanz leitet elektrisch schlecht. G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 115; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 200). Thermokraft: WEISS u. KÖNIGSBERGER (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 956; *C.-B.* **1910** I, 323).

Zu S. 920, Z. 6 des zweiten Absatzes. — Im Funkenspektrum treten die Linien des S nicht auf, selbst nicht bei Anwendung eines starken Kondensators. Außer den lebhaftesten des Mo [vgl. S. 1448] werden auch ohne Kondensator fast alle folgenden sichtbar: 585.7, 579.1, 575.0, 568.8, 564.9, 563.1, 536.0, 486.8, 482.9, 481.8, 475.8, 473.1, 470.7, 453.6, 447.5, 443.4, 441.2, 438.0, 432.6, 427.7. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 274). Die gelbgrüne Flamme gibt ein kontinuierliches, aber von B und F begrenztes Spektrum. Die Phosphorsalzperle ist in der Reduktionsflamme blau, die Boraxperle in der Oxydationsflamme h. gelb, k. farblos. A. COSSA (*Atti dei Linc. Trans.* [3] **1**, (5771); *Z. Kryst.* **2**, (1878) 206). — Unschmelzbar in der Oxydations- und Reduktionsflamme des mit w. Luft gespeisten Lötrohrs; vor dem mit O gespeisten schm. es unter B. gelblichweißer Dämpfe und eines weißen kristallinen Beschlags. G. SPEZIA (*Atti di Torino* **22**, (1887); *Z. Kryst.* **14**, (1888) 503).

Zu S. 920, Ende des zweiten Absatzes. — Geht im elektrischen Funken in weißes Oxyd über. DE GRAMONT. Oxydiert sich beim Erhitzen in O unter Feuererscheinung. L. in sd. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur wenig und nur, wenn organische Verunreinigungen reduzieren. Beschlägt sich in AuCl<sub>3</sub>-Lsg. mit Gold. COSSA.

Zu S. 920, Ende von Abschnitt b). — Gef. aus 1.002 g Molybdänglanz 0.9068 g MoO<sub>3</sub> (ber. 0.9002). DE SCHULTEN.

**C. Molybdän, Schwefel und Sauerstoff.** a) *Molybdänsulfate.* β) *Neutral.* (?) — Zu S. 923, Ende von Abschnitt C, a, β). — Mo<sup>VI</sup>-Sulfat in Lsg. erhält man bei der Elektrolyse von MoO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. [S. 1456]. Konnte krist. nicht gewonnen werden. A. CHILESOTTI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 349; *Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 161).

d) *Molybdänylmolybdänschwefelsäure.* — Gleich hier hinter lies auf S. 924: α) 2MoO<sub>2</sub>, 7MoO<sub>3</sub>, 7SO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. — [Nun folgt Abschnitt d) auf S. 924.] Dann füge an:

β) *Molybdänylmolybdänsulfate.* — Hierzu Z. 6 bis zu Ende des Absatzes von e, α) auf S. 924 und das Folgende. — Die Verb. 3NH<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, 7MoO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, 10H<sub>2</sub>O (I) und 5NH<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, 7MoO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, 8H<sub>2</sub>O (II) [vgl. aber unter D, c) (S. 1468)] entstehen gleichzeitig, wenn man die blaue Lsg. mit NH<sub>3</sub> neutralisiert, I bildet sich allein, wenn man genau gegen Lackmus neutralisiert und die Lsg., die 6.30% MoO<sub>3</sub> und 22.28% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, nicht mit mehr als dem doppeltem Vol. W. verd. Wird I in W. gelöst und mit überschüssigem NH<sub>3</sub> versetzt, so entsteht nur II. Verd. man 5 ccm blaue Lsg. (6.30% MoO<sub>3</sub>, 22.28% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit 20 ccm W. und versetzt mit 3.25 ccm NH<sub>3</sub>, D. 0.96, (4 ccm sind zur völligen Neutralisation nötig), so sieht man u. Mk. die Verb. I, die sich aber während der Beobachtung in II verwandelt. Überschreitet man den Neutralisationspunkt, so geht die Menge von I schnell zurück. Bei 4.25 ccm NH<sub>3</sub> ist noch viel I und wenig II vorhanden; dagegen bei 4.4 ccm NH<sub>3</sub> nur noch II. M. K. HOFFMANN (*Zur Analyse der niederen Molybdänoxydverbindungen u. Beiträge zur Chemie der Salze derselben. Dissert., Bern (Leipzig) 1903*, 26). Genauer als die Vorschrift von PÉCHARD ist folgende: Man löst 20 g MoO<sub>3</sub> in kleinen Anteilen in 100 ccm konz. fast sd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei Entweichen von SO<sub>3</sub>-Dämpfen möglichst vermieden wird, dekantiert vom Ungelösten, läßt erkalten, wobei sich Molybdänschwefelsäure nicht ausscheiden soll und die Lsg. durch den Staub der Luft meist blau wird, setzt unter beständigem Rühren und Vermeidung jeder erheblichen Erwärmung 100 ccm abs. A. zu, erhitzt 1/2 Std. in einer Schale auf dem sd. Wasserbad, wobei die Fl., die nicht über 80° bis 90° warm werden darf, tief blau wird, läßt erkalten,

verd. unter Vermeidung jeder Erwärmung langsam mit 200 ccm W., neutralisiert (Tüpfeln auf rotem Lackmuspapier) die Fl., die keine Suspensionen enthalten darf, tropfenweise mit (etwa  $\frac{1}{2}$  l)  $\text{NH}_3$ , D. 0.96, unter Einsetzen der Schale in k. W. und sorgfältigem Rühren, wobei sich schon blau glitzernde Kriställchen in der Fl. bilden, läßt in einem hohen Standgefäß die Kristalle sich absetzen und hebert die fast klare Fl. ab. Ausbeute kaum 1 bis 2 g. Beim Trocknen auf Thon an der Luft verlieren die Kristalle ihr schönes Farbenspiel, werden dunkler blau, scheinbar amorph. Zusatz von A. befördert das Absetzen der Kristalle, scheidet aber in zu großen Mengen auch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ab. Bei Zusatz von zu viel W. erhält man keine Kristalle. Auch keine besonders guten Ausbeuten erzielt man, wenn man gleiche Mengen Molybdänschwefelsäure, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und abs. A. unter öfterem Umrühren  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Wasserbade erwärmt, mit dem gleichen Vol. W. verd., filtriert und wie oben verfährt. Die oben erwähnte Lsg. von gefällter Molybdänsäure in 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann nicht durch A. reduziert werden, da sie zu verd. ist. Wird eine Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  so lange elektrolysiert, bis sie blau ist, und dann mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, so erhält man neben geringen Mengen von Zers.-Prodd. auch die Verb. I und II, aber nicht in besserer Ausbeute. [Über eine Methode, die eine gute Ausbeute liefert, s. weiter unten bei D, c,  $\gamma$ .] HOFFMANN (*Dissert.*, 22).

e) *Molybdänschwefelsäuren.*  $\alpha$ ) *Verschiedenes.* — Zu S. 924, Z. 6 von Abschnitt e,  $\alpha$ ). — Gefällte Molybdänsäure ist ll. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1.378. M. RUEGERBERG u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 772). Man löst 10 g Ammoniummolybdat in 30 ccm rauchender HCl, kocht, setzt allmählich 10 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  zu, dampft (zuerst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade) ein und löst in etwa 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Statt Eintragen von  $\text{MoO}_3$  in sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besser: Man erhitzt 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  und 1 Mol. 50%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einige Stunden auf etwa 200° im Schiefrohr. HOFFMANN (*Dissert.*, 24). Gibt man zu  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  steigende Mengen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so wächst (nach den Gefrierpunktserniedrigungen) zunächst die Anzahl der Mol. beträchtlich, bleibt aber unterhalb derjenigen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allein. Es findet also jedenfalls eine Komplex-B. statt. [Zahlen und Einzelheiten im Original.] A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 71). Molybdänschwefelsäure ist ganz erheblich l. in Wasser. HOFFMANN (*Dissert.*, 24).

Am Schlusse von S. 924 ist anzufügen:

f) *Permolybdänschwefelsäure.* — Fügt man  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu den Lsgg. von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in steigenden Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man keine übereinstimmenden Ergebnisse. MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI. — Die Lsg. von 1 g-Mol.  $\text{MoO}_3$  in 10 l n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die eine äq. Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält, hat (gemessen gegen die  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrode) nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 39) ein Potential von:

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	-1.015	-1.015	-1.034
„ 5 Stunden	-1.006	-1.023	-1.040
„ 8 Stunden	-1.025	-1.008	-1.057

**D. Molybdän, Schwefel und Stickstoff.** c) *Ammoniummolybdänmolybdänsulfate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 928, Z. 1 v. o. [die dort stehenden Verb.  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) werden  $\gamma$ ) und  $\epsilon$ ):

$\alpha$ ) *Allgemeines.* — Statt der PÉCHARD'schen Verb. wurden bei analoger Arbeitsweise  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) [weiter unten] erhalten. Vielleicht existiert nur  $\beta$ ), und ist  $\gamma$ ) eine lediglich physikalisch verschiedene Modifikation der Verb.  $\beta$ ), der je nach der Darst. mehr oder weniger  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  anhaftet. Die PÉCHARD'sche Verb.  $3\text{NH}_3 \cdot \text{MoO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  geht, wenn sie in der noch sauren oder neutralen Mutterlauge bleibt, bei deren Verdunsten in seine Verb.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{MoO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  über. HOFFMANN (*Dissert.*, 38).

β)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, \text{SO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Wird statt c, α) auf S. 928 erhalten. Die durch Reduktion von Molybdänschwefelsäure mit A. [vgl. S. 924 und 1467] entstandene blaue Lsg., die 6.30%  $\text{MoO}_3$  und 22.28%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, wird mit dem doppelten Vol. W. verd. und mit  $\text{NH}_3$ , D. 0.96, in ganz kleinen Tropfen versetzt, bis Tüpfeln auf rotem Lackmuspapier Blaufärbung ergibt. Die Ausbeute hängt von der Konz. der Lsg. ab: Nimmt man 5 ccm Lsg. ohne Zusatz von W., so sind zur Neutralisation 4 ccm  $\text{NH}_3$  nötig und entstehen keine Kristalle, sondern ein schwarzes Pulver. Verd. man mit dem gleichen Vol. W., so bilden sich viel weniger Kristalle als bei Verd. mit dem doppelten Vol. Geht man mit der Verd. weiter, so mischt sich, auch bei sorgfältigem Neutralisieren, γ) bei. [Vgl. a. die Vorschriften auf S. 1467 u. 1468.] Man läßt die Kristalle in einem hohen Standzylinder sich absetzen, befreit sie durch Abheben von der Fl. und trocknet auf Thon. Man kann (vgl. Analyse (5)) mit 98%ig. A. waschen. — Blaue glitzernde Kristalle, nach dem Trocknen dunkler, stumpfer und scheinbar amorph. HOFFMANN (*Dissert.*, 26).

	HOFFMANN					$(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_2 : \text{MoO}_3$ : $\text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O}$	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	4.15	4.00	2.62	2.66	4.03	3.71	1.1 : 1 : 7 : 0.92 : 11
$\text{MoO}_2$	8.85	8.90	9.09	9.04	8.01	8.03	8.25
$\text{MoO}_3$	68.85	69.49	69.97	70.29	63.14	63.22	65.01
$\text{SO}_3$	5.03	5.46	6.24	6.21	5.64	5.02	65.01
							(4) 1.2 : 1 : 7 : 1.1 : 17
							(5) 1.09 : 1 : 6.9 : 0.96 : 15.4

HOFFMANN (*Dissert.*, 29).

γ)  $1\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, \text{SO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$  [nach HOFFMANN] oder  $3\text{NH}_3, \text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, \text{SO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$  [nach PÉCHARD]. — Wird statt c, β) auf S. 928 erhalten. — Hierher c, α) von S. 928 und das Folgende. — Man löst 50 g Ammoniummolybdat (purissimum des Handels) in 100 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei möglichst niedriger Temp., sodaß keine  $\text{SO}_3$ -Dämpfe entweichen, setzt nach dem Erkalten unter den bei C, d, β) [S. 1467] angegebenen Vorsichtsmaßregeln 150 ccm 96%ig. A. und nach der Reduktion 150 ccm W. hinzu, macht sehr langsam, damit jede Erwärmung vermieden wird, mit  $\text{NH}_3$ , D. 0.96, alkal., läßt die Kristalle sich absetzen und befreit von der Fl. Ausbeute 10 bis 13 g. Bei dem ersten Zusatz von A. scheidet sich meist  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ab, das aber nach einiger Zeit sich wieder löst. — Eigenschaften wie β). — Gef. 5.19 u. 5.22%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 7.96 und 8.24  $\text{MoO}_2$ , 62.95 u. 63.46  $\text{MoO}_3$ , 6.11  $\text{SO}_3$ , also  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1.6 : 1 : 6.8 : 1.2 : 15.1$ . — Bei einem Präparat wurde das Mol.-Verhältnis 1.2 : 1 : 6.9 : 0.92 : 10, bei einem mit einem Gemenge von 80%ig. A. und 20%ig.  $\text{NH}_3$  gewaschenen 1.03 : 1 : 6.6 : 0.9 : 13.9 erhalten. HOFFMANN (*Dissert.*, 25 u. 35).

δ)  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, \text{SO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$ . — Man fällt die Lsg. von β) mit  $\text{NH}_3$ . — Gef. 5.99 u. 6.12%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 7.96 u. 8.24  $\text{MoO}_2$ , 63.19  $\text{MoO}_3$ , 6.26 u. 6.29  $\text{SO}_3$ , also  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1.8 : 1 : 6.9 : 1.2 : 14.1$ . HOFFMANN (*Dissert.*, 35).

ε)  $5\text{NH}_3, \text{MoO}_2, 7\text{MoO}_3, \text{SO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Hierher Verb. c, β) von S. 928. — [Nach den dortigen Darst.-Weisen erhielt HOFFMANN γ) bzw. δ).]

### Molybdän und Fluor.

A. Molybdänfluoride. c)  $\text{MoFl}_6$ . *Molybdänhexafluorid*. α) Wasserfrei. — Zu S. 929, Z. 2 des letzten Absatzes. — Hinter „ $\text{HFl}^c$ “ ist einzufügen: O. RUFF u. F. EISNER (*Ber.* 38, (1905) 742).

### Molybdän und Chlor.

A. Molybdänchloride. a)  $\text{MoCl}_2$ . *Molybdändichlorid*. — Gleich hier hinter ist auf S. 935 einzufügen. — Die Verb. ist nach BLOMSTRAND und nach W. MUTHMANN u. W. NAGEL (*Ber.* 31, (1898) 2010)  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  bzw.  $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)_2$ , *Chloromolybdänchlorid*.

α) *Wasserfrei*. — Zu Darst. (1) im Abschnitt A, a, α) auf S. 935. — MoCl<sub>3</sub> wird durch mehrmaliges Hin- und Hersublimieren von MoCl<sub>5</sub> in H bei sehr kleiner Flamme erhalten, MoCl<sub>5</sub> durch Überleiten von O-freiem Cl über Mo. Das Mo muß frei von Oxyd sein. Luft und Feuchtigkeit sind sorgfältig fernzuhalten. Ausbeute aus 20 g Mo 2 bis 4 g der Verb. MUTHMANN u. NAGEL. Bei der Erhitzung ist ein elektrischer Drahtwiderstandsofen wegen der Möglichkeit der gleichmäßigeren Temp.-Regelung dem Gasverbrennungsofen vorzuziehen. Das Verf. gibt eine sehr wenig befriedigende Ausbeute. Die so dargestellte Verb. enthält meist andere nur durch verd. HNO<sub>3</sub> oder mechanisch entfernbare Molybdänchloride beigemengt. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 2).

Zu S. 935, Ende des ersten Absatzes von A, a, α). — 5. Durch längeres Erhitzen von Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, HCl, 4H<sub>2</sub>O auf etwa 200°. Glühverlust gef. 18.84% (ber. für HCl, 4H<sub>2</sub>O 17.81). ROSENHEIM u. KOHN (*a. a. O.*, 4).

Zu S. 935, Z. 11 v. u. — Die äth. Lsg. leitet den elektrischen Strom nicht, die alkoh. etwas, wohl infolge geringer Mengen HCl, die bei Umsetzung der Verb. mit A. entstehen. An einer Drahtkathode entwickelt sich H und scheidet sich allmählich schwarzes Oxyd ab. W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 5).

Zu S. 935, Z. 10 v. u. — Ll. in konz. HCl, rein tiefgelb (blaugrün bei Beimengung von andern Chloriden); aus der Lsg. beim Einengen auf dem Wasserbade tiefgelbe Kristallnadeln von Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, HCl, 4H<sub>2</sub>O [s. dort]. ROSENHEIM u. KOHN.

Zu S. 936, Z. 4 v. o. — Gef. 57.91% Mo, 42.37 Cl (ber. 57.49, 42.51). MUTHMANN u. NAGEL.

*Auf S. 936 ist vor β) einzufügen:*

α<sup>2</sup>) Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O. — Man erhitzt Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, HCl, 4H<sub>2</sub>O auf 100° bis 130° im HCl-Strom. Bei 130° etwas dunkler gefärbt ohne weitere Zers. — Hellgelb. ROSENHEIM u. F. KOHN (*a. a. O.*, 4).

		ROSENHEIM u. KOHN		
Mo	55.52	56.44	55.88	
Cl	41.02	40.90	41.10	41.30
H <sub>2</sub> O	3.46		2.74	
Mo <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> O	100.00		99.72	

δ) Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Gleich hier hinter ist auf S. 936 einzufügen. — Auf die von BLOMSTRAND angegebene Weise entsteht Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, HCl, 4H<sub>2</sub>O [s. dieses weiter unten]. ROSENHEIM u. KOHN (*a. a. O.*, 2).

b) MoCl<sub>3</sub>. *Molybdäntrichlorid*. α) *Wasserfrei*. — Zu S. 937, Ende des zweiten Absatzes. — So gut wie unl. in A. und Äther. HAMPE.

β) *Wasserhaltig und Lösungen*. — So lies auf S. 937, Z. 6 v. u. und füge dann Z. 3 v. u. an. — Eine rote Lsg. von MoCl<sub>3</sub> entsteht bei der Elektrolyse von MoO<sub>3</sub> in HCl, auch durch rein chemische Einw. von Hg, Sn und Blei. A. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 148 u. 159). [Näheres unter MoO<sub>3</sub> (S. 1457 u. 1455).] [Hierzu auch (4) von b, α) auf S. 937.] Bei fortgesetzter Elektrolyse von wss. MoCl<sub>3</sub> [s. a. dort] entsteht an der Kathode eine schwarze Lsg. von MoCl<sub>3</sub> [?]. HAMPE. Die nach (4) unter b, α) auf S. 937 aus der auf 200 ccm verd. Lsg. von 20 g MoO<sub>3</sub> in 150 ccm HCl, D. 1.192, erhaltene rote Lsg. gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen amorphen braunen in W. und in A. l. Rückstand, beim Eindunsten über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen braunen kristallinischen zerfließlichen. A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22; *Gazz. chim. ital.* **33** II, 349; *C.-B.* **1903** II, 652). Die grüne und die purpurrote Lsg. des MoCl<sub>3</sub> enthalten vielleicht zwei isomere Formen der Verb., von denen die grüne dem violetten CrCl<sub>3</sub>, die rote dem grünen CrCl<sub>3</sub> entsprechen würde. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die gegen Ende der Reduktion sich bildenden kleinen Mengen MoCl<sub>2</sub> die Umwandlung in das grüne MoCl<sub>3</sub> begünstigen, und daß diese unbeständige Form beim Verschwinden des MoCl<sub>2</sub> in die purpurrote übergeht. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 182).

c) MoCl<sub>4</sub>. *Molybdäntetrachlorid*. α) *Wasserfrei*. — Zu S. 938, Z. 3 v. o. — 2. Aus MoO<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub> bei 250°. Waschen mit CCl<sub>4</sub> und Trocknen in der

Leere bis zur Gewichtskonstanz. A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 365).

Zu S. 938, Z. 4 v. o. — Nach (2) braunes mkr. kristallinisches Pulver.

MICHAEL u. MURPHY JR.

Zu S. 938, Ende von Abschnitt c, a). — Gef. 59.6% Cl (ber. 59.7). MICHAEL u. MURPHY JR.

d)  $\text{MoCl}_5$ . *Molybdänpentachlorid*. — Gleich hier hinter ist auf S. 938 einzufügen.

— a) *Wasserfrei*.

Zu S. 938, Z. 14 v. u., Darst. (1). — Um Oxyd aus dem Mo zu entfernen, wird es vor der Behandlung mit Cl im H-Strome geglüht. B. KALISCHER (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W und Mo, Dissert., Berlin 1902*, 38).

Zu S. 938, Z. 12 v. u., Ende von Darst. (1). — Trennt man die oxychloridhaltigen Fraktionen durch eine Reihe kugelförmiger Erweiterungen, die an das Rk.-Rohr angeschm. sind, vom  $\text{MoCl}_5$ , so erhält man leicht die reine Verb. O. RUFF u. F. EISNER (*Ber.* **40**, (1907) 2926). Über das Verhalten von Mo gegen Cl nach LEDERER S. S. 1449, unten.

Zu S. 938, nach Darst. (1) im letzten Absatz. — 1a. Mo ist l. in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3$  und HCl. Beim Erwärmen entweicht  $\text{MoCl}_5$  als Gas. W. LEDERER (*Unters. u. Darst. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München [Technische Hochschule] (Erlangen) 1911*, 37).

Zu S. 938, Z. 8 v. u. — 4. Durch Einw. von  $\text{CCl}_4$ -Dämpfen auf  $\text{MoO}_3$  bei  $510^\circ$ . CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989). [S. a. bei  $\text{MoO}_3$  (S. 901 u. 1454).] — 5. Wahrscheinlich am leichtesten rein durch mindestens 3 Stunden lange Einw. einer Lsg. von Cl in  $\text{CCl}_4$  auf  $\text{MoO}_3$  bei  $240^\circ$  [ $\alpha$ ]. Auch bei Einw. von Cl-freiem  $\text{CCl}_4$  auf  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ , oder auch von Br-haltigem  $\text{CCl}_4$  [ $\beta$ ] auf  $\text{MoO}_3$ . [Einzelheiten und Näheres im Original.] MICHAEL u. MURPHY JR. — 6. In grüner Lsg. bei der Elektrolyse der Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in HCl. CHILESOTTI. [Näheres S. 1455.]

Zu S. 938, Z. 3 v. u. — Aus  $\text{CCl}_4$  dunkelgrüne feine nadelartige Kristalle. MICHAEL u. MURPHY JR.

Zu S. 938 Z. 2 v. u. — Schmp.  $194^\circ$  bis  $195^\circ$ . MICHAEL u. MURPHY JR.

Zu S. 939, Z. 3 v. o. — Die geschm. Verb. (dunkelrote, in dicken Schichten schwarze Fl.) leitet, wenn Zutritt von Feuchtigkeit ausgeschlossen wird, weder beim Schmp. noch beim Sdp. HAMPE (*a. a. O.*, 4).

Zu S. 939, Z. 4 v. o. — An der Luft schnell veränderlich. MICHAEL u. MURPHY JR.

Zu S. 939, Z. 9 v. o. — Äußerst hygroskopisch. MICHAEL u. MURPHY JR. Wegen der starken Hygroskopizität sind selbst gut schließende Gefäße im Exsikkator aufzubewahren. KALISCHER (*Dissert.*, 39).

Zu S. 939, Z. 15 v. o. — Die frisch dargestellte Verbindung ist unvollständig l. in W. mit blauer Farbe; die einige Zeit aufbewahrte glatt l. unter Zischen mit brauner Farbe. KALISCHER.

Zu S. 939, Z. 16 v. o. — Diese Spaltung ist unwahrscheinlicher als die von J. NORDENSKJÖLD (*Ber.* **34**, (1901) 1572) angegebene in  $\text{MoOCl}_3$  und HCl. KALISCHER.

Zu S. 939, Z. 18 v. o. — Die wss. Lsg., die stark sauer reagiert, also wahrscheinlich ein Oxychlorid und freie HCl enthält, leitet den elektrischen Strom gut. Elektrolisiert man in einem U-förmigen Gefäße, so entsteht an der Anode ein dem  $\text{MoO}_3$  entsprechendes Oxychlorid oder  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{HCl}$ . Diese Verb. setzt sich mit  $\text{MoCl}_5$  zu Molybdänimolybdat [ $\text{Mo}_2\text{O}_8$  oder  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ?] um, dessen blaue Farbe mit der gelbroten der Fl. zuerst ein schmutziges Grün hervorbringt, bald aber rein hervortritt. Ein kleiner Teil des Molybdänimolybdats fällt aus der Lsg. nieder und färbt sich allmählich wieder grünlich. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird die Fl. nahe der Anode allmählich gelb bei konz. Lsgg. oder farblos bei verd. Sie enthält dann nur noch  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{HCl}$ .

An der Kathode findet unter Entw. von H sehr langsam Reduktion statt. Die Fl. wird erst dunkler (KOH gibt dann nicht mehr einen rotbraunen Nd., wie mit MoCl<sub>5</sub>, sondern einen grauen), zuletzt fast schwarz (KOH fällt schwarzes Mo(OH)<sub>3</sub> unter Reduktion zu MoCl<sub>3</sub>). Aus konz. Lsg. scheidet sich an der Kathode nichts ab, aus sehr verd. ein brauner Überzug von wasserhaltigem Oxyd. Bei großen Elektroden tritt die Entw. von Cl und von H sehr zurück. Wird in einem gewöhnlichen Gefäße, das die Vermischung der Elektroden-Lsgg. gestattet, elektrolisiert, so setzt sich an der Kathode auch blauschwarzes Molybdänmolybdat ab, dessen sich ablösende Teile durch das Cl bald wieder oxydiert werden. HAMPE (*a. a. O.*, 5).

Zu S. 939, Z. 19 v. o. — Überschüssiges Alkalihydroxyd bildet Mo(OH)<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, KALISCHER; solches in ber. Mengen MoO(OH)<sub>3</sub>. P. KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 148).

Zu S. 939, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Abs. A. und Ae. bilden unter lebhafter Erwärmung HCl bzw. Äthylchlorid. Vielleicht erfolgt die Rk.  $2\text{MoCl}_5 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{Mo}_2\text{Cl}_5 + 5\text{HCl}$ ; mit Ae. analog unter B. von Äthylchlorid, oder es entsteht MoCl<sub>5</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O. Die grasgrüne Lsg. in abs. A., die sauer reagiert und mit KOH rotbraunes Tetrahydroxyd gibt, während Kaliummolybdat in Lsg. bleibt, leitet gut und wird bei der Elektrolyse schließlich fast schwarz, wie HCl-Lsg. von Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während sich an der Kathode nur sehr wenig schwarzes Oxyd abscheidet. HAMPE. Die alkoh. Lsg. scheint MoOCl<sub>3</sub> zu enthalten, da sie mit Pyridinchlorhydrat grüne Kristalle von 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.MoOCl<sub>3</sub> [s. dieses] gibt. Vielleicht bildet sich aber MoOCl<sub>3</sub> erst durch Anziehung von W. aus der Luft. KALISCHER (*Dissert.*, 40). — Wenig abs. Ae. bildet unter Erhitzung eine rotbraune, an der Glaswand haftende M.; ein Teil geht mit derselben Farbe in Lsg., bei allmählichem weiteren Zusatz von Ae. auch der Rest; Überschuß von Ae. färbt die Lsg. blaßgrün. Zugleich scheidet sich eine intensiv dunkelgrüne ölige Fl. ab. Sie ist nur durch sehr viel Ae. zu lösen; entwickelt beim Verdunsten unter der Luftpumpe oder in geringer Wärme HCl und hinterläßt einen klebrigen prachtvoll blau gefärbten Überzug (unreines Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>?), der sich in W. blau löst; KOH fällt rotbraun. Die braune und die grüne Lsg. reagieren auf Lackmus neutral; Rötung erst an der Luft. Sie leiten elektrisch nicht. Die ölige Fl. leitet etwas unter Entw. von Gas an der Kathode und Braunfärbung. HAMPE. — L. in Chloroform und CCl<sub>4</sub> mit brauner Farbe. Setzt man zu den Lsgg. W. (1 Mol. auf 1 Mol. MoCl<sub>5</sub>), so tritt starke Entw. von HCl auf, die durch Eiskühlung nur gemildert, nicht aufgehoben werden kann (B. von Oxychlorid), und aus der tief grün gewordenen Lsg. scheidet sich ein schwarzgrüner syrupöser Körper ab. Entsteht also ein Hydrat, so ist es sehr labil. KALISCHER (*Dissert.*, 40). — L. unter Zischen in vielen organischen Lösungsmitteln (Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden, Säuren, Säureestern, Säureanhydriden, Aminen); auch Zimmtaldehyd usw. wirken darauf ein. Wohl ausgebildete Kristalle konnten nicht beobachtet werden, da die meist dunklen Färbungen hinderlich waren. Wenn feste Gebilde entstehen (wie beim Zimmtaldehyd), so zerfallen sie sehr schnell an der Luft. Salicylsäureester wirkt auf trockenes MoCl<sub>5</sub> und seine Lsg. in CCl<sub>4</sub> unter Säureabspaltung beim Erwärmen ein. In der Kälte scheint sich (bei Eiskühlung) ein Additionsprod. zu bilden, das aber schlecht krist. und sehr unbeständig ist. Spaltet man dagegen im Rückflußkühler aus der sd. tief schwarzen Lsg. HCl ab, so erhält man einen schwarzen krist. Körper, der sich schwer trocken läßt und auch dann noch leicht zusammensintert, sodaß die Analyse Schwierigkeiten bietet. Das Prod. ist nicht rein. Gef. 21.47 und 20.52% Mo, 18.9 und 18.39 Cl. Salicylsäure wirkt gleichfalls unter HCl-Abspaltung ein. Es entsteht ein schwarzer graphitähnlicher Körper, dem viel unveränderte Salicylsäure beigemischt ist. KALISCHER (*Dissert.*, 47.)

Zu S. 939, Z. 4 v. u. im ersten Absatz. — L. in einer geringen Menge konz. HCl grün, in größerer rotbraun oder rot. Die konz. HCl-Lsg. wird bei der Elektrolyse an der Kathode viel energischer als die wss. zu  $\text{MoCl}_3$  reduziert. Auch an der Anode erfolgt die Oxydation zu  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{HCl}$  schneller ohne B. einer blauer Fl. oder eines Nd. Verd. man mit viel W., so tritt Blaufärbung ein, die nach 5 bis 10 Min. ihre höchste Intensität erlangt. HAMPE.

Zu S. 939, Ende des ersten Absatzes. — Etwas l. in  $\text{CCl}_4$ . MICHAEL u. MURPHY JR.  
Zu S. 939, Ende von Abschnitt A, d):

		MICHAEL u. MURPHY JR.		
		nach	(5. a)	(5. b)
Mo	35.1	35.3	34.9	
Cl	64.8	63.5	64.0	64.8
$\text{MoCl}_5$	99.9	98.8	98.9	

Gef.  $64.40\%$  Cl (ber. 64.89). RUFF u. EISSNER.

Auf S. 939 füge vor e) ein:

β) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Ist, falls es existiert, sehr labil. KALISCHER. [Vgl. oben unter a) auf S. 1472.]

e)  $\text{MoCl}_5$ . *Molybdänhexachlorid*(?). — Zu S. 939, Ende von Abschnitt A, e). — Verdichtet man über  $\text{MoCl}_5$  im Schießrohr reines Cl, schm. das Rohr zu und erhitzt 96 Stunden auf  $100^\circ$ , so wird das grob kristallinische  $\text{MoCl}_5$  derb kristallinisch, blättrig. Nach dem Öffnen des Rohres in fl. Luft wird bei  $-30^\circ$  fast das gesamte, bei Zimmertemp. sämtliches möglicherweise aufgenommenes Cl wieder abgegeben unter Hinterlassung von reinem Pentachlorid. RUFF u. EISSNER.

Auf S. 939 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A\*. **Molybdän, Chlor und Wasserstoff.** a)  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $[\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst reines  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  in konz. HCl, engt auf dem Wasserbade ein und krist. aus HCl, D. 1.12, um. — Tief gelbe Nadeln. In HCl-Atm. völlig haltbar. Gibt an der Luft unter Grünfärbung schnell HCl ab, nimmt aber dann beim Überleiten von HCl wieder die ursprüngliche gelbe Farbe an. Verliert beim Erhitzen im HCl-Strom auf  $100^\circ$  bis  $130^\circ$  HCl +  $3\text{H}_2\text{O}$  (gef. 14.84, 14.71 u. 14.97%, ber. 14.81), woraus sich obige Konstitution ergibt, bei längerem Erhitzen auf  $200^\circ$  HCl +  $4\text{H}_2\text{O}$  (gef. 18.84%, ber. 17.81); beim Glühen tritt vollständige Zers. ein. Mit gelber Farbe klar l. in k. W., doch fällt nach wenigen Minuten ein fein pulveriger gelber Nd., der aber erst durch längeres Erwärmen der Lsg. völlig abgeschieden wird. Im Filtrat sind nach mehrstündigem Erhitzen  $9.01\%$  Cl (ber. für HCl in der Verb. 5.82). Löst man in KOH und fällt mit Essigsäure, so sind im Filtrat 3 At. Cl von den 7 der Verb. (gef. 17.96%, ber. 17.46), sodaß also der Nd.  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  [s. S. 942] sein muß. Scheidet beim Digerieren mit ammoniakalischer Ag-Lsg. auf 3 At. Mo 12 At. Ag ab, sodaß  $\text{Mo}^{\text{II}}$  vorliegt, das zu  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  oxydiert wird. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 2).

		ROSENHEIM u. KOHN					
Mo	47.28	47.80	47.69	47.70	47.76	47.53	
Cl	40.73	40.54	40.81	40.79	40.27	40.60	40.03
$\text{H}_2\text{O}$	11.99						39.98

$\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  100.00

b)  $\text{MoCl}_3 \cdot n\text{HCl}$ (?). *Molybdänsalzsäure*(?). — Ist vielleicht in den orangeroten Lsgg., die durch elektrolytische Reduktion der Lsgg. von  $\text{MoO}_3$  in 7 n. bis 10 n. HCl entstehen, und die beständiger als die Lsgg. des  $\text{MoCl}_3$  sind [vgl. S. 1455 u. 1457], vorhanden. A. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 181 u. 182).

B. **Molybdän, Chlor und Sauerstoff.** B<sup>1</sup>. *Molybdänoxychloride.* e)  $\text{MoOCl}_4$ . *Molybdänoxytetrachlorid.* — Zu S. 941, Z. 2 im Abschnitt e), Ende von Darst. (1). — Durch Zusammenschmelzen von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{MoCl}_5$  im geschlossenen Rohr und vorsichtiges Sublimieren der grünen M. in trockenem  $\text{CO}_2$  neben zurückbleibendem  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$  und flüchtigem  $\text{MoCl}_4$ . HAMPE (*a. a. O.*, 24).

Zu S. 941, Z. 3 v. u. im Abschnitt e). — 3. Man leitet trockne Luft über schwach erhitztes  $\text{MoCl}_5$ . Die Verb. sammelt sich im vorderen Teil der Röhre. Daneben entstehen verschiedene Prodd. HAMPE. — Grüne glänzende kristallinische M. Schm. sehr leicht zu einer schwarzen Fl., die beim Erstarren wieder grün wird. Die Schmelze leitet elektrisch nicht. HAMPE (*a. a. O.*, 24).

Zu S. 941, Z. 2 v. u. im Abschnitt e). — L. in W. gelblich (bei kleinstem Gehalt an  $\text{MoCl}_4$  grün, in viel W. blau). Die wss. Lsg. verhält sich bei der Elektrolyse wie h). — Die äth. Lsg. ist erst rot, dann blaßgelb; leitet elektrisch nicht. HAMPE.

f)  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ . *Violettes Oxychlorid*. — Zu S. 941, Ende des ersten Absatzes von f). — Die farblose wss. Lsg. wird bei der Elektrolyse sekundär zers. und verhält sich wie die der Verb. h). Die schwach gelbliche äth. Lsg. isoliert. HAMPE.

h)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . *Weißgelbes Molybdänoxychlorid*.  $\alpha$ ) *Amorph* (?). — Zu S. 942, Z. 4 v. o. — Durch Einleiten von Cl in ein erhitztes Gemisch von  $\text{MoO}_3$  und Kohle in ziemlich großer Menge. W. PÜTTBACH (*Ann.* **201**, (1880) 125).

Zu S. 942, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — In  $\text{CO}_2$  bei Rotglut, in H bei mäßig erhöhter Temp. erhält man ein braunes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft oder bei Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  in  $\text{MoO}_3$  übergeht. Es ist wahrscheinlich  $\text{MoO}_2$  (0.0426 g des Pulvers nehmen 0.0053 g O bei der Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  auf, ber. 0.0053 g). PÜTTBACH.

Zu S. 942, Z. 2 v. u. im ersten Absatz. — Die blaß gelbliche wss. Lsg. reagiert stark sauer, setzt beim Kochen weißes  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab; das Filtrat hinterläßt beim Verdunsten l. Molybdänsäure. Bei der Elektrolyse entweicht an der Anode Cl, an der Kathode reduziert H, wodurch die Fl. vorübergehend grün, dann schön blau wird, und einen Teil des Molybdänmolybdates abscheidet, der durch viel W. gelöst werden kann. Bei längerer Einw. des Stromes entsteht  $\text{MoCl}_3$ , indem die Fl. braunschwarz, in dicken Schichten undurchsichtig wird, und mit KOH einen schwarzen Nd. gibt. HAMPE (*a. a. O.*, 23).

Zu S. 942, Ende des ersten Absatzes. — Reichlich l. in abs. A. Die Lsg. reagiert sauer und gibt bei der Elektrolyse an der Kathode unter Entw. von H blaues Molybdänmolybdat. — L. in abs. Ae. in nicht großer Menge. Die gelbliche Lsg. leitet den Strom nicht, etwas nach Schütteln mit einigen Tropfen W. Taucht man die Elektrodendrähte in die unter dem Ae. stehende wss. Schicht, so bildet sich sofort eine intensiv blaue Fl., die sich bald breiförmig verdickt. HAMPE.

*Auf S. 942 ist hinter Abschnitt h) einzufügen:*

i) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Sublimiert beim Erhitzen von  $\text{MoO}_3$  im  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Strom. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244).

B<sup>2</sup>. *Molybdänhydroxychloride*. a)  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . —  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Zu S. 942, Z. 7 v. o. — S. a. ROSENHEIM u. KOHN bei  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [S. 1473].

*Auf S. 943 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:*

$\gamma$ ) *Mit zweifelhaftem H<sub>2</sub>O-Gehalt*. — Bei der Elektrolyse von  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  [vgl. S. 935, unten] in 96%ig. A. an der Kathode. W. MUTHMANN u. W. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 2011).

c)  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ . — Zu S. 943, Z. 3 im Abschnitt c). — Spaltet an der Luft leicht HCl ab und wird dann gelblich. KALISCHER (*Dissert.*, 40).

Zu S. 943, Z. 2 v. u. in Abschnitt c). — L. in alkoh. HCl unter Reduktion, Grünfärbung des A. und Auftreten von Aldehydgeruch. KALISCHER (*Dissert.*, 40).

B<sup>3</sup>. *Molybdänoxychlorid-Chlorwasserstoffsäure*.  $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{HCl}$ . — Zu S. 943, Schluß von Abschnitt B<sup>3</sup>. — Einfacher als die NORDENSKJÖLD'sche Darst. ist die Gewinnung des  $\text{MoOCl}_3$  in Lsg. durch Reduktion von  $\text{MoO}_3$  mit alkoh.  $\text{HCl}$ . KALISCHER. [S. a. unter  $\text{MoO}_3$  (S. 901, Z. 16 v. u.)]

C. *Molybdän, Chlor und Stickstoff*. C<sup>2</sup>. *Ammoniummolybdänchloride*. a) *Mit Molybdändichlorid*. — Gleich hier hinter ist auf S. 944 einzufügen. —  $\alpha$ ). — Es folgt dann der Abschnitt C<sup>2</sup>, a) von S. 944 mit folgender Ergänzung: [Vgl. jedoch  $\beta$ ].

$\beta$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{NH}_3$  (?). — Man versetzt eine konzentrierte Lösung von  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HCl}$ , D. 1.12, mit  $\text{NH}_3$ , sodaß die Lsg. noch stark sauer bleibt, läßt stehen und trennt durch wiederholtes Umkristallisieren aus  $\text{HCl}$  nach Möglichkeit vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . — Feine gelbe Nadeln. ROSENHEIM u. KOHN (*a. a. O.*, 5).

	ROSENHEIM u. KOHN				
$\text{NH}_4$	6.30	5.60	5.51	5.11	
Mo	50.35	50.94	50.34	50.91	51.96
Cl	43.35	43.98	43.65	44.28	42.38
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{NH}_3$	100.00	100.52	99.50	100.30	

Auf die angegebene Formel stimmen die erhaltenen Analysenwerte am besten, doch ist sie nach der Darst. wenig wahrscheinlich. Die nach der B.-Weise wahrscheinlichsten Formeln  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erfordern nur etwa halb so viel  $\text{NH}_3$  wie gef. wurde. Auf die Formel a,  $\alpha$ ) stimmen die gef. Werte für Mo nicht. ROSENHEIM u. KOHN.

C<sup>3</sup>. *Ammoniummolybdänoxychloride*. a)  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MoOCl}_3$ . *Bzw.*  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ . — Gleich hier hinter lies im letzten Absatz auf S. 944:

$\alpha$ ) *Grünes*. — Zu S. 945, Z. 2 v. o. — Durch Umgehung der Dest. kann die Ausbeute erhöht werden. Man löst 150 g fein gepulvertes Ammoniummolybdat (käufliches) in einem Gemisch von 580 ccm konz.  $\text{HCl}$ , D. 1.19, und 290 ccm W. unter fortwährendem Umrühren in der Kälte, gibt allmählich 40 g gekörntes Zn zu, sodaß die grünlich gelbe Lsg. gerade tief dunkel kastanienbraun wird, löst in der w. gewordenen Fl. 150 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , filtriert, sättigt unter Eiswasserkühlung mit reinem trockenem  $\text{HCl}$  im schnellen Strome, preßt die aus der grasgrün gewordenen Lsg. ausfallende von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fast freie Verb. schnell im Koliertuch mit der Filterpresse ab, löst in möglichst wenig lauem W., sättigt wie vor mit  $\text{HCl}$ , preßt kräftig ab, wäscht mit konz.  $\text{HCl}$  und trocknet im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator. Bei dem Abpressen und allen anderen Operationen ist die Luft möglichst auszuschließen. H. WINKLER (*Über Verb. des Mo mit komplexen negativen Radikalen, Dissert., Zürich 1909*, 14).

Zu S. 945, Z. 3 v. o. — Hell grasgrüne prächtig schimmernde oktaedrische Gebilde. Autoxydiert sich unter Durchlaufen der Farbnuancen von Grün bis Blau und wird sehr bald unter Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu einer schwarzbraunen Schmiere. Spielend l. in W. unter Braunfärbung. WINKLER. [Wird weder oxydiert, noch zerfließt es. KLASON].

*Auf S. 945 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen:*

$\beta$ ) *Braunes Isomeres*. — Einmal erhalten. — Dampft man die grüne Mutterlauge von  $\alpha$ ) in flacher Schale auf dem gelinde sd. Wasserbade bis zur Kristallhaut ein, setzt die Schale in Eiswasser, fällt den schmutzig grünen Kristallbrei wie bei  $\alpha$ ) unter Kühlung oftmals um und verfährt mit der jeweiligen Mutterlauge ebenso, so erhält man, nachdem zunächst noch reines  $\alpha$ ) gewonnen ist, nach der vierten B. der Kristallhaut einen bräunlich grünen Kristallbrei, der beim Umfällen  $\beta$ ) liefert. Dieses wird unter möglichstem Luftabschluß schnell abgesaugt, mehrmals mit konz.  $\text{HCl}$  gewaschen und im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator

getrocknet. — Braune metallisch schimmernde Würfelchen. Bedeutend härter als  $\alpha$ ). Beständig gegen Luftfeuchtigkeit. Leicht autoxydierbar und äußerst glatt l. in W. wie  $\alpha$ ). Die Lsg. erfolgt unter Grünfärbung und starker Erwärmung. WINKLER (*Dissert.*, 15).

	Berechnet	WINKLER Gefunden	
		$\beta$ )	
N	8.61	7.48 (1)	7.52 (2)
Mo	29.49	27.34 (1)	27.18 (2)
Cl	54.35	54.55 (1)	53.37 (2)

(1) nach einmaligem, (2) nach dem zweiten Umfällen. WINKLER.

Auf S. 945 ist vor „Molybdän und Brom“ einzufügen:

**E. Molybdän, Chlor und Fluor.** — Kondensiert man über gepulvertem  $\text{MoCl}_5$  in einer Platinretorte in Kältemischung wasserfreie HFl und entfernt nach längerer Zeit überschüssiges HFl durch Fraktionieren, so bleibt in der Retorte ein blauer fester Rückstand, der einmal 44.3% Mo, 29.4 Fl, 27.1 Cl enthielt, sich zum größten Teil abdestillieren ließ und ein blaues pastenartiges von O fast freies Destillat mit 47.33% Mo, 41.08 Fl, 11.59 Cl gab. RUFF u. EISNER (*a. a. O.*, 2928).

### Molybdän und Brom.

**A. Molybdänbromide.** a)  $\text{Mo}_3\text{Br}_6$ . — Gleich hier hinter ist auf S. 945 einzufügen. — Die Verb. ist nach BLOMSTRAND und nach W. MUTHMANN u. W. NAGEL (*Ber.* 31, (1898) 2010)  $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)\text{Br}_2$ , *Bromomolybdänbromid*.

$\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Zu S. 945, Z. 2 von Abschnitt A, a,  $\alpha$ ). — Für die Darst. gelten die Bemerkungen bei  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$  [S. 1470], nur ist statt  $\text{MoCl}_5$  zu setzen  $\text{MoBr}_4$ . MUTHMANN u. NAGEL.

Auf S. 946 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

d) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Eine gelblichweiße Verb. bildet sich bei Einw. von Br und Br-W. auf Molybdän. W. LEDERER (*Darst. u. Unters. reinen geschm. Molybdäns*, *Dissert.*, München [Technische Hochschule] (Erlangen) 1911, 36).

**B. Molybdän, Brom und Sauerstoff.** B<sup>2</sup>. *Molybdänhydroxybromide.* a)  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$ .  $\gamma$ ) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 947, Z. 3 (Darst. (1)) in diesem Abschnitt. — Man läßt die mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. versetzte Lsg. von  $\text{Mo}_3\text{Br}_6$  in KOH stehen. MUTHMANN u. NAGEL (*a. a. O.*, 2012).

Zu S. 947, Z. 5 von Abschnitt B<sup>2</sup>, a,  $\gamma$ ). — 4. Die 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Lsg. von „Molybdänoxybromid“ in verd. NaOH gibt bei der Elektrolyse an der Anode Ausscheidung von  $\text{Mo}_3(\text{OH})_2\text{Br}_4$  [mit wieviel  $\text{H}_2\text{O}$ ?]. Nach einiger Zeit bildet sich durch Oxydation unter Blaufärbung  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Kathodisch wird H entwickelt. MUTHMANN u. NAGEL (*a. a. O.*, 2011).

Zu S. 947, Ende von Abschnitt B<sup>2</sup>, a,  $\gamma$ ). — Gef. 36.28% Mo, 40.76 Br, 20.85  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 36.64, 40.71, 20.61). MUTHMANN u. NAGEL (*a. a. O.*, 2014).

Auf S. 948 ist vor C. einzufügen:

B<sup>3</sup>. *Molybdänoxybromid-Bromwasserstoffsäure*[?].  $\text{MoOBr}_x\text{HBr}$ [?]. — Über Verss. zur Darst. vgl. KALISCHER unter  $\text{MoO}_3$  [S. 1454].

### Molybdän und Jod.

**B. Molybdän, Jod und Sauerstoff.** a) *Jodmolybdänsäure.*  $2\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Gleich hier hinter füge auf S. 951 zu. — *Bzw.* [ $8\text{MoO}_3, \text{HJO}_3$ ].

Zu S. 951, Z. 5 v. u. im Abschnitt B, a,  $\alpha$ ), Schluß von Darst. (2). — Gibt man zu  $\text{MoO}_3$ -Lsg. steigende Mengen von  $\text{HJO}_3$ , so wächst (wie Gefrierpunktmessungen ergeben) die Gesamtmenge der Mol., bleibt aber unterhalb derjenigen von  $\text{HJO}_3$  allein. Dies ist auf Polymerisation zurückzuführen, sodaß die Formel der Verb. zu schreiben ist:  $\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{HJO}_3)_5$ . Vielleicht bilden sich auch intermediäre Prodd., wie  $\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{HJO}_3)_4$ . [Zahlenangaben im Original.] A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 63).

b) *Perjodmolybdänsäure*. — Zu S. 951, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Säure ist fünfbasisch:  $5\text{R}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, x\text{H}_2\text{O}$ . Treten weniger als 6 Mol.  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{J}_2\text{O}_7$  in Verb., so erhält die komplexe Säure geringere Wertigkeit:  $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 7\text{H}_2\text{O}$ . MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 445). Für die Entstehung der Heteropolyperjodate gibt wohl die Formel  $\text{X}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_6]$  ein besseres Bild als  $\text{X}_5\left[\text{O}_3\left[\text{J}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3\right]\right]$ . A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 75). — Gibt man zu einer Lsg. von  $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  wachsende Mengen von  $\text{HJO}_3$ , so bilden sich (zufolge Messungen der Gefrierpunkts-erniedrigungen) komplexe Anionen, entweder teilweise Molybdodjodsäure und Bipermolybdänsäure ( $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}_2$ ) (was vielleicht wahrscheinlicher ist) oder nur ein Ozomolybdodjodsäurekomplex. A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 65). [Zahlen im Original.]

## Molybdän und Phosphor.

**D. Phosphormolybdänsäuren.** a) *Allgemeines*. — Zu S. 955, Ende des zweiten Absatzes. — Aus verschiedenen Fabriken bezogene Proben von Phosphormolybdänsäure hatten die Zus. [Analysen im Original]:  $22\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ , worin  $x = 49, 56, 60; 23\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ , worin  $x = 48, 60, 64$ . G. POHL (*Beiträge z. Kenntnis einiger Verb. des Mo und deren Unters.*, *Dissert.*, Bern 1906, 37). Die „gelben“ Molybdänsäurephosphate unterscheiden sich von den „weißen“ dadurch, daß die ersteren Derivate der hypothetischen Verb.  $\text{H}_7[\text{PO}_6]$ , die letzteren Derivate von  $\text{H}_3[\text{PO}_4]$  sind. A. ROSENHEIM (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 698). — Setzt man in verd. Lsgg. (in 1 ccm 0.01961 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw. 0.0288 g  $\text{MoO}_3$ ) zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wachsende Mengen  $\text{MoO}_3$ , so hat die Kurve der spez. Leitfähigkeiten [Zahlen und Figur im Original] bei dem Verhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 20 : 1$  einen Knick [vgl. A. ROSENHEIM u. A. BERTHEIM (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 427)].  $\text{MoO}_3$  verbindet sich also mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur in diesem Verhältnis. Die 24 : 1-Säure ist in verd. (etwa  $\frac{1}{125}$ n., bezogen auf das ganze Mol.) Lsg. gespalten in die 20 : 1-Säure und freie Molybdänsäure. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 421). — Trägt man in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  so viel  $\text{MoO}_3$  ein, daß  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 21.74 : 1$  wird, so gibt die Lsg. mit 10% ig.  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lsg. einen gelben dichten in W. unl. Nd. mit  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 22.28 : 1$  (gef. 85.35 u. 85.05%  $\text{MoO}_3$ , 3.76 u. 3.79  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), das Filtrat über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen gelben in W. l. Nd. mit  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 18.44 : 1$ . Mit k. gesättigter  $\text{KCl}$ -Lsg. wird analog ein gelber Nd. mit  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 22.71 : 1$  (gef. 82.94%  $\text{MoO}_3$ , 3.59 u. 3.61  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) erhalten. Das Filtrat davon gibt über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dunkelgelbe Kristalle, l. in W., vollkommen nur auf Zusatz einiger Tropfen  $\text{NH}_3$ , mit  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 20.3 : 1$ , und dann gelbrtine Kristalle, l. in W. teilweise, völlig auf Zusatz von  $\text{NH}_3$ , mit  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 22.4 : 1$ . In der ursprünglichen Lsg. existieren also mehrere Säuren nebeneinander. Die saure Fl. gibt nach starker Konz. und Abfiltrieren von einem geringen gelben Nd. beim längeren Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grünlich gelbe Kristalle, wohl ein Gemenge einer Säure mit 21 und 22 Mol.  $\text{MoO}_3$ . F. ELIAS (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate*, *Dissert.*, Bern 1906, 37).

b)  $24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . *Phosphorduodecimolybdänsäure, Phosphordodekamolybdänsäure (gelbe) Phosphormolybdänsäure*. — Gleich hier hinter füge auf S. 955 im Abschnitt D, b) vor  $\alpha$ ) ein. — *Bzw.*  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}, y\text{H}_2\text{O}$ . *12-Molybdänsäurephosphorsäure*. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 77). —  $\alpha^0$ ) *Basizität*. — Kann aufgefakt werden als  $\text{H}_7(\text{PO}_6)$ , in dem sämtliche  $\text{O}^{--}$ -Ionen durch  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{--}$ -Reste ersetzt sind. — Die Heptabasizität ist noch nicht sicher bewiesen. Ist  $\text{HNO}_3$  abwesend, so sind die Verb. von b) und wahrscheinlich auch ihre Analoga hydrolysiert. Bei Ggw. von  $\text{HNO}_3$  ist die B. von normalen Salzen nicht immer möglich. Bei großem Überschuß von Metallsalz können sich leicht unl. Molybdate abscheiden. Unter Umständen erhält man

mit  $\text{AgNO}_3$  Ndd. von ziemlich genau  $7\text{Ag}_2\text{O}, 24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ ; auch unter Verwendung von Ammoniumphosphormolybdat solche von annähernd dieser Zus. Ganz konz. Lsgg. der Säure, die mit einem Tropfen  $\text{HNO}_3$  versetzt sind, geben aber mit  $\text{HgNO}_3$  und  $\text{TlNO}_3$  Ndd., die auf 24 Mol.  $\text{MoO}_3$  und 1 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur 5.5 Mol.  $\text{Hg}_2\text{O}$  bzw. 5.4 Mol.  $\text{Tl}_2\text{O}$  enthalten. Das Anion der Säure kann durch  $\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , basisches Bleiacetat usw. auch in methylalkoh. Lsg. tiefgehend zers. werden. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 444, 450). Die Säure ist mindestens siebenbasisch. Das Guanidiniumsalz [vgl. unter Mo und C]  $[(\text{CN}_3\text{H}_5)_7\text{H}_7(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ist nach der Größenordnung der Einzelleitfähigkeiten und nach der Differenz  $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$  das Neutralsalz einer siebenbasischen Säure. Die länger bekannten dreibasischen Salze verhalten sich wie saure. ROSENHEIM u. PINSKER (*a. a. O.*, 77 u. 80).

$\alpha$ ) *Mit 32 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 955, Ende von Abschnitt D, b,  $\alpha$ ). — Kocht man gelbes Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser und krist., so enthält das Prod. 82.84%  $\text{MoO}_3$ , 3.52  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 13.61  $\text{H}_2\text{O}$ , also  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 23.21 : 1 : 30.48$ . ELIAS (*Dissert.*, 35).

$\beta$ ) *Mit 61 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* Bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4, 12\text{MoO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 955, Z. 3 von Abschnitt D, b,  $\beta$ ), Ende von Darst. (1). — Man trägt in sd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg.  $\text{MoO}_3$  in kleinen Anteilen unter gleichzeitigem Durchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes ein, bis sich nichts mehr löst, konz. sehr stark, stellt aus den grünlich gefärbten Kristallen eine k. gesättigte Lsg. her, versetzt mit wenigen Tropfen 33%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , läßt die rein gelbe Fl. in hohen Standzylindern stehen, dekantiert nach 3 Tagen von einer Spur Molybdänsäure und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (48 Stunden) kristallisieren. ELIAS (*Dissert.*, 34).

Zu S. 955, Z. 5 v. u. im Abschnitt D, b,  $\beta$ ). — Die Bindung zwischen  $\text{MoO}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist sehr instabil und kann durch Alkalien, vielleicht zum Teil schon durch W. gelöst werden. G. LEVI u. E. SPELTA (*Gazz. chim. ital.* **33** I, 207; *C.-B.* **1903** II, 16).

Zu S. 955, Ende von D, b,  $\beta$ ). — Gef. 74.42%  $\text{MoO}_3$ , 3.07  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 22.89  $\text{H}_2\text{O}$ , also  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 23.93 : 1 : 58.77$ . ELIAS.

$\gamma$ ) *Mit 62 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 955, Z. 2 v. u. im ersten Absatz dieses Abschnitts. — 2. Man arbeitet nach DEBRAY unter c,  $\alpha$ ) [S. 956] und läßt ohne vorhergehende Abscheidung von  $\text{MoO}_3$  kristallisieren. Der erste Anschuß hat diese Zus. POHL (*Dissert.*, 45). — 3. Man krist. käufliches  $22\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 60\text{H}_2\text{O}$  um und die ausgeschiedene Kristallmasse nochmals. POHL (*Dissert.*, 47). — 4. Man verfährt nach (3) mit käuflichem  $23\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 60\text{H}_2\text{O}$ . POHL (*Dissert.*, 56).

Zu S. 955, Analysentabelle unter  $\gamma$ ):

	Berechnet		nach	POHL Gefunden					
				(2)		(3)		(4)	
$24\text{MoO}_3$	3456	73.31		73.40	73.51	73.29	73.18	73.10	73.40
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	3.01		3.00	3.03	3.01	3.09	2.93	3.00

Auf S. 955 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

$\gamma^a$ ) *Mit 63 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* Bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}, 30\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Ausschütteln einer stark angesäuerten Lsg. eines ihrer Salze mit Ae. Durch mehrfaches Umkristallisieren zu reinigen. — Tiefgelbe schöne Kristalle. ROSENHEIM u. PINSKER (*a. a. O.*, 77).

$\gamma^b$ ) *Mit 64 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Nach (2) unter  $\gamma$ ) als zweiter Anschuß. POHL (*Dissert.*, 47). — 2. Man bringt die Mutterlauge von (3) unter  $\gamma$ ) zur Kristallisation, vereinigt die Kristallmasse mit der aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation bei (3) unter  $\gamma$ ) erhaltenen und krist. wieder um. POHL (*Dissert.*, 50).

	Berechnet		nach	POHL Gefunden			
				(1)	(2)		
24MoO <sub>3</sub>	3456	72.76		72.70	72.69	72.70	72.81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	2.99		3.01	2.94	2.96	3.00

Auf S. 956 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

b<sup>a</sup>) 23MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.xH<sub>2</sub>O. — 1. Käufliche Prodd. weisen 49.56 und 60 Mol. H<sub>2</sub>O auf. Vgl. a). — 2. Man krist. käufliches 22MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.60H<sub>2</sub>O um, bringt die Mutterlauge zur Kristallisation und die Mutterlauge von dieser wieder. Das Prod. hat 61 Mol. H<sub>2</sub>O. POHL (*Dissert.*, 51).

	Berechnet		nach	POHL Gefunden	
				(2)	
23MoO <sub>3</sub>	3312	72.76		72.79	72.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	3.12		3.13	3.13

b<sup>b</sup>) 22MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.xH<sub>2</sub>O. — 1. Käufliche Prodd. weisen 48.60 und 64 Mol. H<sub>2</sub>O auf. Vgl. a). — 2. Bringt man die Mutterlauge von b<sup>a</sup>) zur Kristallisation, so erhält man eine Verb. mit 58 Mol. H<sub>2</sub>O (β), aus deren Mutterlauge eine mit 57 Mol. H<sub>2</sub>O (α). POHL (*Dissert.*, 52).

	Berechnet		nach	POHL Gefunden			
				(α)	(β)	(γ)	(δ)
22MoO <sub>3</sub>	3168	73.06		73.33	73.10	72.53	72.62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	3.27		3.23	3.26	3.27	3.25

c) 20MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.xH<sub>2</sub>O. — Gleich hier hinter ist auf S. 956 einzufügen. — a<sup>0</sup>) *Allgemeines.* — Kann als H<sub>6</sub>[P(OH)(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>5</sub>] aufgefaßt werden. MIOLATI (*a. a. O.*, 446).

α) Mit 24 oder 41 oder 51 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 956, Z. 2 des zweiten Absatzes. — Nach dem Verf. von DEBRAY entsteht 24MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.xH<sub>2</sub>O. POHL (*Dissert.*, 45). [S. a. oben unter b, γ.]

Zu S. 956, Z. 9 des zweiten Absatzes. — In der Mutterlauge von b, γ<sup>2</sup>) ist das Mol.-Verhältnis MoO<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 20 : 1 [2 Analysen]. POHL (*Dissert.*, 54).

Zu S. 956, Ende des zweiten Absatzes. — DEBRAY hat nach seiner Methode zu wenig MoO<sub>3</sub> gef. POHL (*Dissert.*, 27).

d) 18MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.xH<sub>2</sub>O. — Zu S. 957, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — 3. In der Mutterlauge von (α) unter b<sup>b</sup>) gef. das Mol.-Verhältnis MoO<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 : 18 bzw. 1 : 17.6. POHL (*Dissert.*, 55). — 4. Am einfachsten wie bei 3K<sub>2</sub>O.18MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.15H<sub>2</sub>O [s. dieses] beschrieben. ELIAS (*Dissert.*, 45). — 5. Man läßt die gemischten Lsgg. von 24MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und so viel H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, daß 18MoO<sub>3</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entstehen kann, 4 Wochen stehen, wobei die Fällbarkeit durch (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> allmählich verschwindet. läßt im Vakuumexsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verdunsten, das ausgeschiedene Gemenge von gelben und orangegelben Kristallen lange über dem Trockenmittel stehen, wobei es hellgelb wird, löst in W. und läßt die grünliche klare Fl., die durch KCl in der Kälte nicht gefällt wird, über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verdunsten. ELIAS (*Dissert.*, 44).

Zu S. 957, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Ist sehr labil. Bleibt die Lsg., die durch (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub> nicht gefällt wird, im Vakuumexsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einige Zeit stehen, so werden Kristalle erhalten, deren Lsg. durch (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub> vollkommen fällbar ist. Die Nichtfällbarkeit durch KCl verliert sich beim Erhitzen. ELIAS (*Dissert.*, 46).

Zu S. 957, Ende des zweiten Absatzes. — Gef. nach (5) 79.15 u. 79.45% MoO<sub>3</sub>, 4.33 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, also MoO<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : H<sub>2</sub>O = 18.06 : 1 : 29.80. ELIAS (*Dissert.*, 44). — Die Existenz scheint mit Sicherheit festzustehen. Die meisten Salze haben auf 18 Mol. MoO<sub>3</sub> und 1 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 und 3 Mol. R<sub>2</sub>O. MIOLATI (*a. a. O.*, 453).

f) *Phosphormolybdänsäuren von nicht angegebener Zusammensetzung. Verschiedenes. Phosphormolybdate.* — Zu S. 957, Z. 14 v. u. — Setzt man zu einer 10%ig. Lsg. von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{H}_2\text{O}$  wachsende Mengen (auf 2 ccm Lsg. 1 bis 12 ccm)  $\text{HNO}_3$ , D. 1.2, so erhält man gelbe Ndd., die auf 1 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  weniger als 24 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthalten. Die Zus. der Ndd. wird durch die Temp., die Art des Durchmischens und andere Nebenumstände beeinflusst. Mit steigender Dauer der Einw. fällt zunächst der Gehalt an  $\text{MoO}_3$  steigt dann und zeigt darauf Unregelmäßigkeiten. ELIAS (*Dissert.*, 22). [Vgl. a. RAMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1877, 75).]

Zu S. 957, Ende des vorletzten Absatzes. — 3%ige Phosphormolybdänsäure fällt in alkoh. Luciferescin-Lsg. einen cremefarbenen öligen Nd., unl. in Äther. F. A. Mc DERMOTT (*J. Am. Chem. Soc.* 33, 410; C.-B. 1911 I, 1143).

Zu S. 958, Z. 1 v. o. — Bei Einw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  auf Ammoniummolybdat entstehen weiße Zwischenprodukte der Formel  $9(\text{NH}_4)_2\text{O}, 28\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{H}_2\text{O}$  und  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 16\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  [s. diese]. MESCHOIRER (*Dissert.*, 49).

Zu S. 958, Z. 4 v. o. — Setzt man in verd. Lsg. (in 1 ccm 0.02082 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bzw. 0.01805 g  $\text{MoO}_3$ ) zu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wachsende Mengen  $\text{MoO}_3$ , so beginnt die Kurve [diese und Zahlen im Original] der spez. Leitfähigkeit schneller anzusteigen, wenn das Verhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 5 : 1$  erreicht ist und weist eine neue (nicht sehr deutliche) Richtungsänderung bei 16 : 1 auf. MIOLATI (*a. a. O.*, 423).

Zu S. 958, Z. 5 v. o. — Aus Metallphosphat (1 Mol.) [angewendet das des Mn<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>] entstehen durch Kochen mit  $\text{MoO}_3$  (5 Mol.) Verb. der Reihe  $3\text{R}^+\cdot\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ . A. ARNFELD (*Beiträge z. Kenntnis der Phosphormolybdate, Dissert., Berlin 1898*, 57). Die Löslichkeit des  $\text{MoO}_3$  ist abhängig von der Natur der Metallphosphate und von der Temp. So löst sich ein mit genügender Menge W. versetztes Gemisch von 9 g  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  und 18 g  $\text{MoO}_3$  in 12 Stunden in der Kälte etwa bis auf die Hälfte, während bei denselben Mengen  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  die Lösung erst in 8 Tagen bis zur Hälfte und in weiteren 8 Tagen vollständig erfolgt. In der Wärme vollzieht sich die Rk. in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit. ARNFELD (*Dissert.*, 19). Auch 10 Mol.  $\text{MoO}_3$  liefern nur diese Verb., nicht solche mit 10 Mol. oder die anscheinend beständigsten mit 24 Mol.  $\text{MoO}_3$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  konnte, wohl wegen der schwachen Basizität des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , nicht erhalten werden. ARNFELD (*Dissert.*, 57). Man trägt in die Lsg. von 1 Mol. verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 5 Mol.  $\text{MoO}_3$  frisch gefälltes  $\text{CoCO}_3$  ein. ARNFELD (*Dissert.*, 22). Beim Absättigen von Metallphosphat mit  $\text{MoO}_3$  entstehen Verb. der Reihe  $3\text{R}^+\cdot\text{O}, 18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  und der Reihe  $3\text{R}^+\cdot\text{O}, 24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  sowie  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ . ARNFELD (*Dissert.*, 58). Die Verb. der Reihe mit 24 Mol.  $\text{MoO}_3$  kristallisieren zuerst in tetragonalen Pyramiden, dann die mit 18 Mol.  $\text{MoO}_3$  in triklinen Prismen. Die ersteren geben mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und mit  $\text{KCl}$  sofort gelbe Ndd., die letzteren erst nach einiger Zeit die  $\text{NH}_4$ - oder K-Salze. ARNFELD (*Dissert.*, 27).  $\text{FePO}_4$  reagiert auf  $\text{MoO}_3$  viel weniger als  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . ARNFELD (*Dissert.*, 34). Die Salze mit einem Gehalt an  $\text{MoO}_3$  zwischen 5 und 18 Mol. sind wohl Gemenge. Aus  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  wird durch  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  beim Erhitzen unter Druck  $2\text{R}^+\cdot\text{O}, 4\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  erhalten. ARNFELD. Durch Umsetzen von Alkaliphosphormolybdaten mit Metallchloriden entstehen Doppelverb. So aus  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  oder dem K-Salz durch  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  Verb.  $\text{R}^+\cdot\text{O}, 2\text{R}^+\cdot\text{O}, \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ ; aus  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$  oder dem K-Salz durch  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  Verb.  $4\text{R}^+\cdot\text{O}, \text{R}^+\cdot\text{O}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$ ; aus  $5\text{K}_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$  durch  $\text{MnCl}_2$  die Verb.  $3\text{K}_2\text{O}, 2\text{MnO}, 10\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$ . ARNFELD (*Dissert.*, 60). Die Doppelsalze des K sind im allgemeinen besser kristallisiert als die des  $\text{NH}_4$ . Die Dekaphosphormolybdate kristallisieren zum Unterschied von den Pentaphosphormolybdaten meist sehr schwer. Sämtliche Verb. sind l. in k. W., leichter in warmem. ARNFELD (*Dissert.*, 37).

#### E. Molybdän, Phosphor und Stickstoff. E<sup>4</sup>. Ammoniumphosphormolybdate.

a)  $x(\text{NH}_4)_2\text{O}, 24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, y\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 959, Ende des ersten Absatzes. — Die Lsg. von  $24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 61\text{H}_2\text{O}$  [S. 1478] wird durch  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  quantitativ gefällt. Der Nd. enthält

84.95% MoO<sub>3</sub>, 3.47 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, also MoO<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 24.12 : 1. Die Lsg. von 24MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 32H<sub>2</sub>O [S. 1478] gibt ein gelbes NH<sub>4</sub>-Salz mit 83.64% MoO<sub>3</sub>, 3.48 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, also MoO<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 23.73 : 1. ELIAS (*Dissert.*, 35).

Auf S. 961 ist vor Abschnitt g) einzufügen:

f) x(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 16MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, yH<sub>2</sub>O. — So lies im letzten Absatz auf S. 960. Dann folgt f) von S. 960 als a) und darauf:

β) 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 16MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Vielleicht (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>]. — Nach f<sup>a</sup>) in der Kälte — Kristallhaut. — Gef. 9.63 u. 10.00% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 85.95 MoO<sub>3</sub>, 5.19 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ber. 9.82, 84.93, 5.25). J. MESCHOIRER (*Über Arsenomolybdate u. Phosphormolybdate des Ammoniums*, *Dissert.*, Berlin 1894, 48).

f<sup>a</sup>) 9(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 28MoO<sub>3</sub>, 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 8H<sub>2</sub>O. — Vielleicht 4(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 7[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>]. — 1. Man gießt eine konz. h. Lsg. von 25 g (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in eine konz. h. Lsg. von 105 g Ammoniummolybdat (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : MoO<sub>3</sub> = 1 : 5 Mol.). Zuerst auftretende geringe Gelbfärbung verschwindet bald. In der nun farblosen Lsg. bildet sich eine weiße, bei längerem Kochen stärker werdende Trübung unter Entweichen von etwas NH<sub>3</sub>. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. — 2. Man verfährt nach (1), digeriert aber nur auf dem Wasserbad. — Weiße Kristalle. MESCHOIRER (*Dissert.*, 46).

	Berechnet	MESCHOIRER Gefunden			
		nach	(1)	(2)	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	9.49	9.41		9.24	9.42
MoO <sub>3</sub>	81.81	81.24	81.62	81.73	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.76	5.86	6.07	5.63	5.43

f<sup>b</sup>) 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18H<sub>2</sub>O. *Bzw.* 2(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 5MoO<sub>3</sub>, 18H<sub>2</sub>O. — Man löst (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 2MoO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O in wenig W., tropft H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hinzu, schüttelt und konz. — Prächtige Kristalle. — Gef. 9.16% NH<sub>3</sub>, 62.60 MoO<sub>3</sub>, 13.28 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ber. 9.49, 62.60, 12.43). A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 55).

g) 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>, 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, xH<sub>2</sub>O. — So lies auf S. 961 unter g) und füge dann a) und β) von S. 961 an, mit folgender Ergänzung:

α) Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 961, Z. 3 im Abschnitt g). — 2. Aus dem Filtrat von δ).

MESCHOIRER (*Dissert.*, 44).

Zu S. 961, Ende von Abschnitt g, α). — Gef. 12.38% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 68.10, 67.75 MoO<sub>3</sub>, 13.21 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ber. 12.34, 68.29, 13.47). MESCHOIRER.

Auf S. 961 ist hinter g, β) einzufügen:

γ) Mit 13 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man mischt die Lsg. von 154.5 g (5 Mol.) der Verb. 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O in 1 l W. mit einer Lsg. von 40.25 g (7 Mol.) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2H<sub>2</sub>O in 250 ccm W., versetzt mit 38.25 ccm HNO<sub>3</sub>, die in 1 ccm 0.37 g HNO<sub>3</sub> enthält (9 Mol.), engt auf dem Wasserbade ein, filtriert von wenig weißem Pulver ab, läßt kristallisieren, läßt die Kristalle in der Mutterlauge, bis die dünnen stark lichtbrechenden Nadeln in rhombische Kristalle übergegangen sind, trennt von der Mutterlauge und preßt sorgfältig zwischen Fließpapier ab. — Gef. 11.75% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 64.88 MoO<sub>3</sub>, 12.93 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ber. 11.72, 64.92, 12.80). PERLBERGER (*Dissert.*, 27).

δ) Mit 14 Mol. HO<sub>2</sub>. — Man versetzt die Lsg. von 39.93 g (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> mit 5.90 g NH<sub>3</sub> (63.55 ccm von D. 0.96), trägt unter Kochen 100 g Molybdän-säure in kleinen Anteilen ein, die allmählich unter Verschwinden der grünen Färbung in Lsg. geht, während sich gegen Ende wenig weißes unl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und MoO<sub>3</sub> enthaltendes Pulver bildet, konz. das Filtrat ziemlich stark und läßt kurze Zeit stehen.

ARNFELD (*Dissert.*, 54); MESCHOIRER (*Dissert.*, 44); H. PERLBERGER (*Über Kupfer- und Cadmium-Phosphormolybdate, Dissert., Bern 1904*, 26). Die Molybdänsäure löst sich meist nicht völlig. Geschieht es, so krist. die Lsg. nicht oder gibt sehr schlechte Ausbeute. PERLBERGER. — Wohl ausgebildete länglich vierkantige Kristalle. — Gef. 11.49 u. 11.77%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 64.15 u. 64.51  $\text{MoO}_3$ , 12.49 u. 12.54  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 11.63, 64.40, 12.71). MESCHOIRER.

h)  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 961 im Abschnitt h) und füge hinter „Ammoniumdiphosphorpentamolybdat“ an. —  $\alpha$ ) Mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — [Nun folgt Abschnitt h) auf S. 961 mit folgender Ergänzung]:

Zu S. 961, Z. 4 von Darst. (2) unter h). — Enthält die Lsg. auf 5 Mol.  $\text{MoO}_3$  2 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , so wird  $\text{NH}_3$  abgespalten, ein weißes amorphes mikrokristallinisches Pulver (von der Zus.  $9(\text{NH}_4)_2\text{O}, 28\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$ , jedenfalls ein Gemenge) ausgeschieden und dann erst die Verb. krist. erhalten. MESCHOIRER bei H. PERLBERGER (*Dissert.*, 25). Dies konnte bestätigt werden. PERLBERGER. Man muß die Menge des  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  verdoppeln, also: Man mischt 86.52 g  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  mit 32.20 g  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  in w. Lsg., wobei lediglich durch Reduktion leichte Grünfärbung, aber kein Nd. entsteht, engt mäßig ein und läßt die klare Lsg. an der Luft oder über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ohne jedes Zwischenprod. die Verb. in großer Menge ab. ARNFELD (*Dissert.*, 45); PERLBERGER.

Zu S. 961, Z. 9 v. u. — 3. Aus dem Filtrat von f<sup>a</sup>) über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . MESCHOIRER (*Dissert.*, 47).

Zu S. 961, Z. 6 v. u. — Prächtige Nadeln. MESCHOIRER.

Zu S. 962, Ende des zweiten Absatzes: -

			PERLBERGER	MESCHOIRER
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156	13.64	13.69	13.89 13.89
$5\text{MoO}_3$	720	62.94	63.11	62.95 62.90
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	12.41	12.35	12.84 12.77
$7\text{H}_2\text{O}$	112	11.01		
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{H}_2\text{O}$	1130	100.00		

Auf S. 962 ist vor i) einzufügen:

β) Mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man verfährt wie bei g, γ), aber unter Verwendung von 8.5 ccm  $\text{HNO}_3$ . — Gef. 13.15%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 61.85  $\text{MoO}_3$ , 12.16  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 13.41, 61.91, 12.22). PERLBERGER (*Dissert.*, 27).

i)  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 962 unter i) und füge dann an. —  $\alpha$ ) Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Nun folgt i) von S. 962 mit folgenden Ergänzungen:

Aus dem Filtrat von g, δ) nach Abscheidung von g,  $\alpha$ ). — Kristallinische weiße M. — Gef. 10.79 u. 10.51%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 63.08  $\text{MoO}_3$ , 16.14  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 11.40, 63.15, 15.57). MESCHOIRER (*Dissert.*, 45).

Dieselbe oder eine sehr ähnliche Verb. erhält man auf folgende Weise: Man löst 39.93 g krist.  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  in W., erhitzt zum Sieden und trägt 50 g  $\text{MoO}_3$  in kleinen Mengen ein, filtriert die durch Reduktion tief blau gefärbte Lsg. von einem geringen Rückstand ab, verdampft auf dem Wasserbade, entfernt einen geringen weißen mikrokristallinischen sich beim Umrühren ausscheidenden Nd. und konz. das Filtrat über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark. — Weiße feste wachsähnliche M.; gleichzeitig dünne Kristallkruste [vgl. auf S. 1483 bei k]. — Gef. 9.44%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 58.28 u. 58.43  $\text{MoO}_3$ , 13.44  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. für  $15(\text{NH}_4)_2\text{O}, 34\text{MoO}_3, 8\text{P}_2\text{O}_5, 88\text{H}_2\text{O}$ : 9.29, 58.31, 13.55). — Wohl die verunreinigte Verb. i) [S. 962]. MESCHOIRER (*Dissert.*, 42).

Die von MESCHOIRER dargestellte Verb. war wahrscheinlich nicht völlig rein, weil der Gehalt an  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  und an  $\text{P}_2\text{O}_5$  wenig gut auf die Formel stimmt [vgl. S. 962]. Da der Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Differenz ermittelt wurde, lag wohl Verb. β) vor. PERLBERGER (*Dissert.*, 28).

β) Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man verfährt wie bei g, γ), entfernt aber die Nadeln sofort aus der Mutterlauge. — Gef. 10.89%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 63.00  $\text{MoO}_3$ , 14.34  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 11.10, 61.93, 15.27). PERLBERGER.

Auf S. 962 ist hinter i) einzufügen:

k) *Ammoniumphosphordimolybdate*. α) *Neutral*.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$  (?). — Ist jedenfalls die Kristallkruste, die nach i, α) [vgl. S. 1482] erhalten wird, aus der aber die Verb. nicht rein darzustellen ist, und die auch durch Umsetzung mit KCl nicht  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  liefert. — Gef. 10.25%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 59.49  $\text{MoO}_3$ , 21.79  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. für  $9(\text{NH}_4)_2\text{O}, 19 \text{MoO}_3, 7\text{P}_2\text{O}_5, 21\text{H}_2\text{O}$ : 10.23, 59.78 21.72). MESCHOIRER (*Dissert.*, 43).

β) *Sauer*.  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 2\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Gibt, in wenig W. gelöst und tropfenweise mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, eine örtlich rotbraune Färbung, die durch Schütteln gelb wird. Ein komplexes Ozosalz bildet sich nicht, sondern es fällt beim Konzentrieren  $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 5\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses] aus, dessen Mutterlauge über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer amorphen M. gesteht, die zwar reich an aktivem O ist, aus der sich aber ein chemisches Individuum nicht isolieren läßt. Die Frage nach der Existenz von komplexen Ozomolybdophosphaten ist also wahrscheinlich zu verneinen. MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI.

## Molybdän und Kohlenstoff.

Im letzten Absatz auf S. 964 lies:

**B. Molybdän, Kohlenstoff und Sauerstoff, außer Komplexsäuren.** a) *Molybdän-carbonyl*.  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . — Man reduziert Molybdänoxochlorid (dargestellt durch wiederholtes Erhitzen einer konz. Mo-Lsg. in  $\text{HNO}_3$  mit HCl) bei niedriger Temp. durch H und behandelt das so erhaltene nicht sehr aktive Mo bei einem Mindestdruck von 150 Atm. und etwa 200° mit CO. Sehr geringe Ausbeute. — Weiße stark brechende Kristalle. D. 1.96. Verdampft vor dem Schmelzen. In H oder CO leicht bei 30° oder 40° sublimierbar. Die Zers. der Dämpfe beginnt bei 150°. Wird von oxydierenden Agenzien, besonders Br, schnell angegriffen, indem CO entfernt wird und Molybdänsäure in Suspension bleibt. L. in Ae. und Benzol. — Gef. 0.0279 g Mo auf 0.0432 g CO, also Mo : CO = 1 : 6. L. MOND, H. HIRTZ u. M. D. COWAP (*J. Chem. Soc.* **97**, (1910) 808).

b) *Dimethylmolybdat*.  $\text{MoO}_4(\text{CH}_3)_2$ . — Nun folgt der letzte Absatz von S. 964.

**C. Verbindungen von Molybdänoxiden mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure.** — Gleich hier hinter ist auf S. 965 einzufügen. — [Vgl. a. S. 908 und 1461.]

C<sup>2</sup>) *Mit Oxalsäure*. b) *Molybdäniooxalat*. — Zu S. 965, Ende von Abschnitt C<sup>2</sup>, b). — Die intensiv braungelbe undurchsichtige Lsg., die durch elektrolytische Reduktion der Lsg. von 3.5%  $\text{MoO}_3$  in 2 n. Oxalsäure [vgl. S. 1457] erhalten wird, gibt durch Eindampfen auf dem Wasserbad oder durch Eindunsten in der Leere, auch unter Zusatz von Alkalioxalaten, keine Kristalle, wahrscheinlich weil  $\text{Mo}^{\cdot\cdot}\text{-Oxalat}$  und seine Doppelsalze bei gewöhnlicher Temp. äußerst ll. sind. Die eingedampften Lsgg. liefern nach Entfernung der abgeschiedenen Oxalsäure oder Oxalate als Rückstand eine braune sirupdicke Fl. A. CHILE-SOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 164).

e) *Ammoniummolybdänooxalate*. α)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3$ . — Zu S. 966, Z. 3 des Abschnitts e, α). — Die Krusten lassen sich von den Nadeln nicht befriedigend trennen. — Man dampft die gemischte Lsg. von 2 Mol.  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$ , von 1 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und von 6 Mol. Oxalsäure zur Kristallisation ein. Quantitative Ausbeute. — Gef. 12.68%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 68.72  $\text{MoO}_3$ , 17.69  $\text{C}_2\text{O}_3$  (ber. wie auf S. 966). CHR. KERKHOVEN (*Über Ammoniumoxalovanadinmolybdate*, *Dissert.*, Bern 1902, 12 u. 13).

γ)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 966, Z. 6 vom Abschnitt e, γ). — Aus 1 Mol.  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$ , 4 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und 3 Mol. Oxalsäure wie bei α). Quantitative Ausbeute. KERKHOVEN (*Dissert.*, 13).

Zu S. 966, Ende. — Gef. 18.04%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 50.0  $\text{MoO}_3$ , 24.95  $\text{C}_2\text{O}_3$  (ber. wie auf S. 966). KERKHOVEN.

Auf S. 967 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

f) *Ammoniumperpermolybdänoxalate*. α) *Allgemeines*. — Die Unters. der Gefrierpunktniedrigungen, die eine Lsg. von (NH<sub>4</sub>)HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MoO<sub>3</sub> nach Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibt [Zahlentabellen im Original], zeigt, daß in verd. Lsg. ein Persalz mit einfachem Mol. existiert. A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 62; auch *Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) II, 259).

β) 3[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MoO<sub>3</sub>].O.2H<sub>2</sub>O(?). — Ein Salz von ungefähr dieser Zus. bildet sich nach den Analysen [die nicht angegeben werden], wenn man verd. Lsgg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MoO<sub>3</sub> (1 T.) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.2 T.) mischt und durch mäßigen Zusatz von A. ausfällt, als leichte Flocken, gemengt mit öligen Tropfen, die dann fest werden. MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI (*a. a. O.*, 50).

γ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2MoO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. — Man löst (NH<sub>4</sub>)HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MoO<sub>3</sub> in w. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und konz. zur Kristallisation. — Lebhaft orangefarbiges Pulver. Fast unl. in k. W., wl. in w. W. Wird durch überschüssiges W. hydrolysiert [Zahlen im Original]. — Gef. 6.58% NH<sub>3</sub>, 20.95 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 55.43 MoO<sub>3</sub>, 5.67 O (ber. 6.82, 17.66, 57.8, 6.43). MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI (*a. a. O.*, 52).

δ) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MoO<sub>4</sub>. — Die Existenz der Verb. wird durch die Ergebnisse von Gefrierpunktniedrigungs-Verss. an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MoO<sub>3</sub> nach Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewiesen. [Zahlen und ihre Interpretation im Original.] MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI (*a. a. O.*, 60). — Aus der Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MoO<sub>3</sub> (1 T.) mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.5 T.) mit der Zeit. Trocknen auf Papier. — Glänzende kleine, nicht hygroskopische, ll. Kristalle. Unterliegt in verd. Lsg. einer Hydrolyse mit teilweiser Abtrennung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI (*a. a. O.*, 50).

	MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI		
	Berechnet	Gefunden	
NH <sub>3</sub>	11.99	10.54	
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30.97	28.93	
MoO <sub>3</sub>	50.69	50.83	
O aktiv	5.63	5.49	5.01

C<sup>3</sup>. Mit Weinsäure. c) *Molybdäweinsäure*. — Zu S. 967, Ende von Abschnitt C<sup>3</sup>, c). — MoO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O erhöht das Drehungsvermögen aktiver Weinsäure sehr stark; das Maximum liegt bei dem Verhältnis 3MoO<sub>3</sub> : H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 803). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = + 506°. ROSENHEIM u. ITZIG. Es liegt eine Verb. vor und nicht etwa nur ein Einfluß der H-Ionen der Molybdänsäure (wie aus Verss., bei denen zu einer Fl. der Zus. 3MoO<sub>3</sub>.H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> wachsende Mengen HCl bzw. CH<sub>3</sub>COOH gefügt wurden, hervorgeht). Ähnlich wie die einfachen Verhalten sich auch die Polymolybdänsäuren. Die Gruppe H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.MoO<sub>3</sub> ist merklich polymerisiert, als neutrale Molekel, wie als Anion (wie kryoskopische Verss. [Zahlen im Original] zeigen). A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **19** (1910) II, 439; *C.-B.* **1911** I, 380). — [Weitere Angaben über das Drehungsvermögen bei den einzelnen Verbb., namentlich unter Mo und K, sowie Mo und Na.] [Vgl. a. S. 908 und 1461.]

Auf S. 967 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

d) *Ammoniummolybdotartrat*. α) *Allgemeines*. — Fügt man zu Rechtsweinsäure Ammoniummolybdat, so wächst das Drehungsvermögen genau mit der Menge des zugefügten Salzes, bis davon <sup>1</sup>/<sub>32</sub> Aeq. zugegeben worden ist; dann entfernen sich die Zahlen etwas von der Proportionalität, bis <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Aeq. erreicht ist. Für Salzmenge zwischen <sup>1</sup>/<sub>4</sub> und <sup>1</sup>/<sub>3</sub> Aeq. ist die Vergrößerung der Drehung, bezogen auf Zusatz derselben Menge Molybdat, ziemlich genau halb so groß wie vorher. Das Maximum der Drehung ist 57 mal so groß wie die von reiner Weinsäure und liegt bei <sup>1</sup>/<sub>3</sub> Aeq. Die Drehung bleibt merklich konstant für Veränderungen im zugefügten Salz-Gew. von <sup>42.66</sup>/<sub>128</sub>

bis <sup>56</sup>/<sub>128</sub>. Für noch größere Mengen Molybdate sinkt sie schnell und nimmt bei etwa 1 Aeq. einen ungefähr konstanten Wert an. [Ausführliche Zahlentabelle im Original.] D. GERNEZ (*Compt. rend.* **105**, (1887) 805).

β)  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$ . — In Lsg. erhalten durch Mischen einer titrierten Lsg. von reiner gewöhnlicher Weinsäure mit einer solchen von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (aus der Lsg. des gewöhnlichen Molybdats mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  durch A. gefällt), deren Titer durch Best. des fixen Rückstands von  $\text{MoO}_3$  festgestellt wird. Das optische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  beträgt für Lsgg. mit c g  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$  in 100 cem Lsg. bei 14°:

c	1.646	0.823	0.412	0.206	0.103
$[\alpha]_D$	526°	510°	480°	425°	364°

A. MAZZUCHELLI u. M. BORGI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 243).

e) *Permolybdänweinsäuren und Permolybdäntartrate. Bzw. Ozomolybdäweinsäuren und Ozomolybdotartrate.* — [Vgl. a. S. 1462.] — Molybdotartrate lassen sich durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht in feste Persalze überführen, wenn auch deren Existenz in der Lsg. sich durch polarimetrische Best. nachweisen läßt. A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) II, 259; *C.-B.* **1910** I, 15). Bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer auf ihre Reinheit polarimetrisch kontrollierten Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  im Verhältnis 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sinkt  $[\alpha]_D$  bei 11° von 528° auf 203° (ein im Laufe der Zeit wieder erfolgendes Ansteigen auf 270° wird durch die Zers. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verursacht) wegen B. eines nicht merklich hydrolysierten Ozomolybdotartrats, dessen Anion wohl  $(\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}_2)\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  ist. Verdünntere Lsgg. (mit 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zeigen eine beträchtliche schwer zu erklärende Abnahme von  $[\alpha]_D$  mit steigender Verd. Zur Unters. von Molybdotartraten, in denen  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6 : \text{MoO}_3 < 1$ , z. B. 1 : 2, 1 : 3 usw. ist, auf ihre Fähigkeit,  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu addieren, wurden die freien Säuren direkt vermischt (in verd. Lsgg., deren Konz. an Weinsäure = 0.408 g in 100 cem Lsg. war). Aus  $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  erhält man nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (in konstantem Verhältnis zum  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) folgende Werte [ $a : b = \text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6 : \text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}_2$ ] bei 12°:

a : b	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
$[\alpha]_D$	+183°	343°	385°	429°	425°	427°

Danach wächst  $[\alpha]_D$  (bezogen auf 1 Mol.  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$ ) durch Zufügung von Permolybdänweinsäure bis zum Verhältnis  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6 : 4(\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}_2)$  und bleibt dann konstant, woraus die Existenz von  $4\text{MoO}_3, \text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}_2$  zu schließen ist, da die Möglichkeit (die dasselbe Ergebnis haben würde) einer partiellen Hydrolyse einer Verb. mit geringerem Mo-Gehalt zufolge der mit mehr verd. Lsgg. ausgeführten Messungen ausgeschlossen scheint. Die Drehungen sind kleiner als für die entsprechenden Lsgg. von Molybdänweinsäure. Verss. mit gleich bleibender Weinsäuremenge bei wechselnden Verhältnissen der Mengen von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigen die Existenz von Säuren, die Mo nur zum Teil als Peroxyd enthalten. Mit  $\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}$  erhält man [entsprechend der obigen Tabelle]:

a : b	1 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 4	1 : 5	1 : 5	1 : 6
t°	22	17	17	15	22	15	25	15	15
$[\alpha]_D$	138°	164°	223°	316°	349°	375°	402°	424°	420°

Auch hier ändert sich  $[\alpha]_D$  beträchtlich mit der Temp. Konstanz der Drehung wird bei  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6 : 5(\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}_2)$  [dessen Existenz durch Verss. mit verdünnteren Lsgg. wie oben bei  $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  kontrolliert wurde] erreicht. A. MAZZUCHELLI u. M. BORGI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 241).

C. *Molybdate organischer Basen.* a) *Äthylaminmolybdat.*  $\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{MoO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Verdunsten der Lsg. von Molybdänweinsäure in Äthylamin über  $\text{CaCl}_2$ . — Weiße Schuppen. Wird beim Aufbewahren unter Verlust von Äthylamin [s. Analyse] braunrot, schließlich braun. — Gef. 22.77%  $\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5, 72.22$  u. 73.03  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  (ber. 27.77, 72.23). E. MEYER bei FR. L. SONNENSCHN (J. prakt. Chem. **67**, (1856) 151).

b) *Teträthylmolybdat.*  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4, \text{MoO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Man verdampft wss. Teträthylmolybdat mit überschüssiger frisch gefällter Molybdänweinsäure auf dem Wasserbade langsam zur Trockne, löst den Rückstand in w. W., filtriert und verdunstet das Filtrat über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Weiße Kristallmasse. Sehr zerfließlich. Färbt sich allmählich bläulich. Ll. in W. Wl. in A. Rötet Lackmus schwach. — (Gef. bei 100° getrocknet) im Mittel 45.10%  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4, 45.66 \text{MoO}_3, 8.90 \text{H}_2\text{O}$  (ber. 45.25, 45.90, 8.85). A. CLASSEN (J. prakt. Chem. **93**, (1864) 446).

c) *Anilinnmolybdat*.  $2C_6H_5.NH_2, 3MoO_3, 5H_2O$ . — Man mischt h. konz. Lsgg. von Ammoniummolybdat und überschüssigem Anilinchlorhydrat, löst die nach Trübung der Fl. entstehenden und bald fest werdenden feinen hellgelben öligen Tröpfchen in überschüssigem sd. W. und läßt die hellbraune Lsg. erkalten und einige Stunden stehen. — Durchsichtige prismatische glänzende zu strahlenförmigen Gruppen angeordnete harte Kristalle, die leicht zu einem weißen Pulver zerfallen. Verliert beim schwachen Erhitzen W., wird bei höherer Temp. zers. A. DITTE (*Compt.rend.* **105**, (1887) 813). [Analysen fehlen.]

d) *Pyridinnmolybdat*.  $C_5H_5N, 3MoO_2(OH)_2$ . — Man versetzt  $Na_2MoO_4$ -Lsg. (aus Molybdänsäure und NaOH, filtriert) mit einer filtrierten Lsg. von Pyridinsulfat oder -acetat, saugt den Nd. ab und wäscht mit verd. A. — Weißer Nd. Wl. in k. W., ll. in heißem. — Gef. 14.07%  $C_5H_5N$ , 51.17 Mo (ber. 13.98, 50.97). L. PINCUSOHN (*Beiträge z. Kenntnis der Pyridinverb., Dissert., Berlin 1897*, 35).

e) *Guanidiniummolybdate*.  $\alpha(CN_3H_5)_2H_2MoO_4$ . — In Lsg. aus 1 Mol.  $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$  und 1 Mol.  $MoO_3$ . A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 78).

$\beta$ )  $(CN_3H_5)_2H_2Mo_3O_{10}, 5H_2O$ . — Man erwärmt die mit 2 Mol.  $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$  versetzte Suspension von  $(CN_3H_5)_4H_8[Si(Mo_2O_7)_6], 6H_2O$  in W., filtriert die farblose Lsg. von  $SiO_2$  und läßt erkalten. — Farblose verfilzte Nadeln. — Gef. 17.80%  $CN_3H_5$ , 65.78  $MoO_3$  (ber. 17.94, 65.64). ROSENHEIM u. PINSKER (*a. a. O.*, 84).

Auf S. 967 lies im Abschnitt D.:

**D. Molybdän-Cyan-Verbindungen.** a) *Molybdändioxydicyanid*.  $MoO_2(CN)_2$ . — Nun folgt Abschnitt D. von S. 967, dann:

b) *Molybdäncyanwasserstoffsäure*.  $H_4Mo(CN)_8, 6H_2O$ . — Auch hier liegt wohl wie bei  $K_4Mo(CN)_8, 2H_2O$  nicht das außerordentlich beständige komplexe Anion  $[Mo^V(CN)_8]^{4-}$  (durch Titration mit  $KMnO_4$  gef. 1.95 u. 1.95% O (ber. 1.92)), sondern nach MIOLATI bei A. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 95)  $Mo^{IV}(CN)_4$  vor. — Man versetzt eine möglichst konz. wss. Lsg. von  $K_4Mo(CN)_8, 2H_2O$  unter äußerer Eiskühlung mit überschüssiger rauchender HCl, D. 1.19, saugt auf gehärtetem Filter schnell ab, trocknet oberflächlich durch Abpressen auf Thon, behandelt (am besten in kleinen Anteilen) mit w. abs. A., filtriert vom Ungelösten ab, versetzt die gelbe alkoh. Lsg., unter Kühlung in Eis-NaCl, mit Ae., bis sich ein schweres tief gelbes Öl abscheidet, läßt stehen, gießt die alkoh. Lsg. vom Öl ab, löst letzteres in einigen Tropfen W., setzt wieder rauchende HCl zu, zentrifugiert, gießt die wasserklare Lauge ab und trocknet auf Thon. Etwas anhaftende HCl kann durch kurzes Stehen im Vakuumexsikkator über KOH entfernt werden. — Feine gelbe Nadeln. Zers. sich nach ein- bis zweistündigem Stehen unter Braunfärbung. Ll. in W. und in abs. A. Die Lsgg. sind bei gewöhnlicher Temp. beständig. A. ROSENHEIM, A. GARFUNKEL u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 167).

	Berechnet	ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN	
		Gefunden	
Mo	23.08	23.17	23.23
CN	50.00	50.31	50.32
H <sub>2</sub> O	25.96	25.37	

c) *Pyridiniummolybdäncyanid*.  $(C_5H_5N)_4Mo(CN)_8$ . — Man fällt alkoh. Lsg. von b) durch Pyridin, saugt ab und wäscht mit abs. A., dann mit Ae.

— Tief gelber Kristallbrei. Gibt an der Luft leicht Pyridin ab. ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN (*a. a. O.*, 168).

	Berechnet	ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN Gefunden	
Mo	15.38	15.13	15.85
N	26.92	26.15	26.50

**E. Molybdänrhodanidverbindungen.** — Auf S. 967, Z. 2 v. o. im vorletzten Absatz ist einzufügen:

a) *Allgemeines.* — KSCN gibt in HCl-Lsgg. von Mo-Verbb., in denen Mo weniger als sechswertig ( $\text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Mo}_3\text{O}_8, \text{MoO}_2$ ) karminrote Färbung (die HCl-Lsg. von  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  wird durch konz. KSCN-Lsg. erst rotgelb, dann dunkler, dann rot), wohl infolge B. von  $\text{Mo}_2(\text{SCN})_3$  und  $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ . Konz. HCl-Lsg. von  $\text{MoO}_3$  wird nur gelb, vielleicht durch B. von Persulfocycansäure, rot erst durch Reduktionsmittel (naszierenden H). Die Färbung verschwindet nach einiger Zeit; es entsteht (je nach der Menge  $\text{MoO}_3$ ) eine braune oder schwach gelbe Fl., wohl durch gleichzeitig entbundenes  $\text{H}_2\text{S}$ . Die karminrote Verb. ist sl. in Ae., unl. in  $\text{CS}_2$  oder Chloroform. Die konz. äth. Lsg. (erhalten durch Ausschütteln der wss. mit Ae.) ist karminrot, die sehr verd. gelb bis rotgelb. So lassen sich noch  $\frac{1}{300\,000}$  T.  $\text{MoO}_3$  nachweisen, wenn man reduziert. Bringt man die HCl enthaltende Lsg. in Ae. auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man eine violett-schwarze glänzende kristallinische M., die lauchartig nach Äthylrhodanid riecht, äußerst hygroskopisch ist und sich in W. dunkel chromgrün unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes, in Ae. karminrot oder dunkel rotgelb löst. C. D. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 37). [Vgl. a. W. SKEY (*Chem. N.* **16**, (1867) 201).] Eine bestimmte Verb. konnte nicht isoliert werden. E. PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *C.-B.* **1894** I, 953). Trägt man in 10%ige wss. HSCN  $\text{MoO}_3$  ein, so erhält man schon in der Kälte eine schwach rot gefärbte Lsg., die bei mehrstündigem Schütteln intensiver, beim Erwärmen schnell stärker und beim Kochen am Rückflußkühler tief rot wird. Diese Lsg. hinterläßt beim Einengen auf dem Wasserbade oder über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen schwarzen grün glänzenden amorphen Rückstand [siehe b)]. B. KALISCHER (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W u. Mo., Dissert., Berlin 1902*, 43). Versetzt man Alkalimolybdat-Lsg. beliebiger Konz. mit 20- bis 25%ig. Alkalirhodanid-Lsg., so entsteht bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gelbfärbung, die beim Erhitzen zunimmt und rotbraun wird. Die Rotfärbung geht in Ae. über und tritt noch bei 0.1 mg Mo sehr deutlich auf. A. ROSENHEIM u. M. KOSS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 149). Die tief rote Lsg., die auch durch elektrolytische Reduktion, J. SAND u. O. BURGER (*Ber.* **38**, (1905) 3384), erhalten werden kann, gibt rote und gelbe Verbb. Die ersteren enthalten  $\text{Mo}^V$ , J. SAND u. O. BURGER (*Ber.* **39**, (1906) 761), ROSENHEIM u. KOSS; die letzteren  $\text{Mo}^{IV}$ , SAND u. BURGER, J. SAND u. J. MAAS (*Ber.* **40**, (1907) 4504),  $\text{Mo}^{III}$ , J. MAAS u. J. SAND (*Ber.* **41**, 1861; *C.-B.* **1908** II, 149); A. ROSENHEIM u. A. GARFUNKEL (*Ber.* **41**, (1908) 2387); A. ROSENHEIM (*Ber.* **42**, (1909) 2295). Die Formel ist  $\text{R}_3\text{Mo}^{III}(\text{SCN})_6(\text{OH}_2)$ . Früher wurde  $\text{R}_3\text{Mo}^{IV}(\text{OH})(\text{SCN})_6$  [s. S. 976] angenommen, weil eine HCl-Lsg. von reinem  $\text{MoCl}_3$  keine Spur der gelben Salze liefert. Diese entstehen gleichfalls nicht, wenn man die Lsg. erhitzt und nach dem Abkühlen mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , dann mit  $\text{NH}_3$  versetzt und filtriert. Läßt man aber die grüne Mo-Lsg. mit viel  $\text{NH}_4\text{SCN}$  bei Luftabschluß etwa 12 Stunden stehen, so bleibt, nach dem Übersättigen mit  $\text{NH}_3$ , Mo in Lsg., aus der sich dann gelbes Zn-Salz gewinnen läßt. Dies spricht für  $\text{R}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{OH}_2)$ . MAAS u. SAND. Aus der Zus. des Thalliumsalses  $\text{Tl}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6$  folgt, daß die Hexarhodanatosalze weder Konstitutionswasser noch OH enthalten. Das Anion  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{H}_2\text{O}]^{4-}$  wäre auch etwas ungewöhnlich konstituiert. ROSENHEIM u. GARFUNKEL. Dies wird bestätigt durch den Isomorphismus von  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit der analogen Cr-Verb., die nicht nach  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt ist, ROSENHEIM, und durch die Analyse des Na-Salzes, das, ebenso wie

die Verb. anderer komplexer Metallrhodanto-Anionen, 12 Mol. Kristall-H<sub>2</sub>O hat. Die von J. MAAS u. J. SAND (*Ber.* **41**, (1908) 3367) erhobenen Bedenken gegen die Richtigkeit der analytischen Daten sind hinfällig. A. ROSENHEIM (*Ber.* **42**, (1909) 149). Die verschiedenen komplexen Hexarhodanotosalze des Mo sind untereinander nicht isomorph, wohl aber die einzelnen isomorph mit den entsprechenden Cr-Verb. ROSENHEIM nach BLASS.

b) Mo(OH)(SCN)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Ist eine Verb. von Mo<sup>V</sup>. Vgl. 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN MoO(SCN)<sub>3</sub>. — Man dunstet die durch Kochen erhaltene Lsg. von MoO<sub>3</sub> in HSCN [s. unter a)] im Exsikkator oder auf dem Wasserbad ein. — Schwarzer stark glänzender Rückstand mit grünen Reflexen. Bläht sich beim Erhitzen im Porzellantiegel sehr stark auf unter Entw. übel riechender Dämpfe; erst nach längerer Zeit ist die Umwandlung in reines MoO<sub>3</sub> beendet. Ist äußerst hygroskopisch und bleibt selbst im gut schließenden Wägegias nicht vollständig trocken. — Gef. 23.28 u. 23.38% Mo, 32.25, 33.21 u. 32.60 S (ber. 24.00, 32.00). KALISCHER.

c) Ammoniummolybdänhexarhodanid. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Mo(SCN)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. Bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Mo(SCN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O]·3H<sub>2</sub>O nach MAAS u. SAND [vgl. unter a)]. — So lies auf S. 967 auf Z. 2 und 3 des vorletzten Absatzes.

Zu S. 967, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Rhombisch. a : b : c = 0.6072 : 1 : 0.8841. Meist skelettartig ausgebildete Zwillinge nach {021}, das als Fläche nicht auftritt, mit {111}, weniger entwickelt {001} und {101}. (001) : (111) = \*59°35'; (001) : (101) = \*55°31'; (111) : (111) = 95°14'; (111) : (111) = 53°11'; (001) : (001) = 58°59'. Optische Untersuchung wegen der Undurchsichtigkeit der Kristalle unmöglich. C. BLASS (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 22).

Zu S. 967, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere nur 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 9.62%, ber. 9.74), sodaß 1 Mol. H<sub>2</sub>O verhältnismäßig fest gebunden ist. MAAS u. SAND (*Ber.* **41**, (1908) 3367). [Vgl. a. das K-Salz.] [S. aber oben.]

Zu S. 967, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. 60.87% SCN (ber. 61.06). MAAS u. SAND.

d) Ammoniummolybdänhexarhodanidacetat. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Mo(SCN)<sub>6</sub>(OH<sub>2</sub>)]·CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H. — So lies auf S. 967, Z. 5 und 4 v. u.

**F. Verbindungen von Molybdänhalogeniden und Molybdänrhodaniden mit organischen Stoffen.** F<sup>1</sup>. Von Molybdänchloriden. b) Mit Pyridin. — Auf S. 968 ist vor a) einzufügen:

α<sup>0</sup>) 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, Mo<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>·3H<sub>2</sub>O. Bzw. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>·3H<sub>2</sub>O. Pyridiniummolybdänchlorid. — Man versetzt eine Lsg. von Mo<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>·HCl, 4H<sub>2</sub>O in alkoh. HCl mit einer alkoh. Lsg. von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl. Fast quantitative Ausbeute. — Tief gelbe Nadeln. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 6).

	ROSENHEIM u. KOHN					
	Berechnet		Gefunden			
N	4.66	5.07	5.15	4.68	4.30	
Mo	32.03	32.19	32.08	31.65	31.66	32.31
Cl	35.45	35.15	36.39	35.56		

β) 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, MoOCl<sub>3</sub>. — Zu S. 968, Z. 5 im Abschnitt b, β). — Man läßt alkoh. HCl längere Zeit auf MoO<sub>3</sub> einwirken und setzt dem grünen Filtrat Pyridinchlorhydrat zu. Bei Eiskühlung kristallisieren schnell reichlich verfilzte Nadeln, die schnell abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. KALISCHER (*Dissert.*, 41).

Zu S. 968, Z. 3 v. u. im Abschnitt b, β). — Ll. in W. mit brauner Farbe, l. in A. und Ae. mit grüner. KALISCHER.

Zu S. 968, Schluß von Abschnitt b, β). — Gef. 25.00% MoO, 38.57 Cl (ber. 24.92, 39.49). KALISCHER.

F<sup>2</sup>. Von Molybdänbromiden. a) Mit Pyridin. — Gleich hier hinter ist auf S. 970, Z. 1 v. o. einzufügen. — [S. a. KALISCHER unter MoO<sub>3</sub> (S. 1454).]

F<sup>4</sup>. Von Molybdänrhodaniden. c) Mit Pyridin. — Gleich hier hinter ist auf S. 972 einzufügen:

$\alpha^0$ ) 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN, Mo(SCN)<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O. Bzw. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Mo(SCN)<sub>6</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Aus  $\beta$ ) in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder schneller durch Erwärmen im CO<sub>2</sub>-Strome auf 90° bis 100°. — Rot. Wird in feuchter Luft oder NH<sub>3</sub>-Atmosphäre hellgelb. Klar l. in Methylalkohol. Gibt auf Zusatz von Pyridin wieder  $\beta$ ). — SAND u. BURGER fanden für  $\alpha$ ) 12.86 u. 12.98% Mo, 26.07 S, 41.00 u. 38.07 C, 17.43 N; nach  $\alpha^0$ ) ber. 12.75, 25.50, 33.34, 16.73, sodaß nur C nicht auf die Formel  $\alpha^0$ ) stimmt. ROSENHEIM u. GARFUNKEL (a. a. O., 2391).

Hinter Abschnitt c,  $\alpha$ ) lies auf S. 972:

$\beta$ ) 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN, Mo(SCN)<sub>3</sub>, 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Bzw. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Mo(SCN)<sub>6</sub>. Bzw. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Mo(SCN)<sub>6</sub>, 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Es liegt eine Mo<sup>III</sup>-Verb. vor, wie sich durch ammoniakalische Ag-Lsg. nachweisen läßt. ROSENHEIM u. GARFUNKEL.

Zu S. 972, Z. 4 im Abschnitt  $\beta$ ). — In der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder beim Erhitzen auf 90° bis 100° entweichen bis zur Gewichtskonstanz 3 Mol. (gef. 2.85 u. 2.69 Mol.) Pyridin. [Vgl.  $\alpha^0$ )] Diese sind als „Kristallpyridin“ aufzufassen. ROSENHEIM u. GARFUNKEL.

Zu S. 972, Ende. — Gef. 10.70% Mo, 21.03 S, 46.98 C, 3.22 H, 17.65 N (ber. 10.45, 20.95, 47.07, 3.49, 18.30). ROSENHEIM u. GARFUNKEL.

$\delta$ ) 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN, Mo(OH)<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub>. — Zu S. 973, Z. 1 im Abschnitt  $\delta$ ) vor 1. — Nach KALISCHER 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN, MoO(SCN)<sub>3</sub>.

Zu S. 973, Z. 3, Darst. (2) im Abschnitt  $\delta$ ). — Man gibt zu der roten Lsg. von MoO<sub>3</sub> in HSCN krist. Pyridinrhodanid. Je nach der Konz. scheidet sich entweder sofort eine schwarze sirupähnliche M. ab, oder man erhält Kristalle. KALISCHER. — 3. Aus der dunkelroten Lsg. von MoCl<sub>5</sub> in HSCN durch Pyridinrhodanid. KALISCHER.

Zu S. 973, Z. 5 im Abschnitt  $\delta$ ). — Nach (2) schwarze glänzende rhombische Kristalle oder schwarzer Sirup, der bei längerem Stehen unter dem Exsikator fest wird. Nach (3) schwarz, kristallinisch. — Nicht hygroskopisch und äußerst beständig an der Luft. (Gegensatz zu Molybdänrhodanid). Zersetzt sich beim Kochen mit W., ohne sich in diesem zu lösen. L. in A. und Chloroform mit dunkelroter Farbe. KALISCHER.

Zu S. 973, Ende von Abschnitt  $\delta$ ):

Berechnet		KALISCHER Gefunden		
	nach	(2)	(3)	
Mo	17.10	16.87	16.62	17.96
S	28.47	28.31	28.15	27.58
N	17.44	17.54		

Auf S. 974 ist vor „Molybdän und Kalium“ einzufügen:

G. Molybdän, Kohlenstoff und Phosphor. Guanidiniumsalze der Phosphor-duodecimolybdänsäure. a) Allgemeines. — Wird zu einer w. wss. Lsg. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub> aus einer Bürette allmählich eine etwa 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Lsg. von Guanidiniumkarbonat gesetzt, so scheidet sich zuerst ein swl. tief gelber mikrokristallinischer Nd. von b) ab, dessen Menge zunimmt. Er löst sich bei weiterem Zusatz von (CN<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu der stark erwärmten Lsg. langsam unter Hellerfärbung der Fl. Übersteigt die Menge des Zusatzes nicht 3.5 Mol. (CN<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 1 Mol. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>, so scheiden sich beim Erkalten hellgrünlichgelbe Säulen von c) ab. Wird noch mehr (CN<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugesetzt, so kristallisieren aus der farblos gewordenen Lsg. schneeweiße ver-

filzte Kristallnadeln des Salzes einer an  $\text{MoO}_3$  ärmeren Säure. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 77).

b)  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_3\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man löst 12 Mol.  $\text{MoO}_3$  in sd. wss. Lsg. von 12 Mol.  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{CO}_3$ , setzt 1 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu, säuert stark mit  $\text{HCl}$  an (weniger gut mit  $\text{HNO}_3$ , da Guanidiniumnitrat wl. ist), wodurch die farblose Lsg. plötzlich tief gelb wird, saugt die sofort ausgeschiedene Verb. ab und trocknet an der Luft. — 2. Nach a). Weniger bequem. — Tief gelb, mikrokristallinisch. Fast unl. ROSENHEIM u. PINSKER (*a. a. O.*, 78).

c)  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_7\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Man setzt zu einer Suspension von 1 Mol. der Verb. b) in h. W. allmählich 2 Mol.  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{CO}_3$  und läßt erkalten. Fast quantitative Ausbeute. [S. a. unter a.)] — Hellgelbe Kristalle. Wl., aber wesentlich leichter als b). Äq. Leitvermögen von  $\frac{1}{7}$  Mol. bei  $25^\circ$ :

v	32	64	128	256	512	1024
$\lambda$	[73.0]	83.0	95.0	106.2	120.5	145.2

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 72.2$ .  $\lambda_{32}$  wegen der zu geringen Löslichkeit graphisch extrapoliert. Die Größenordnung der Einzelleitfähigkeiten und der Wert von  $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$  beweisen das Vorliegen des Neutralsalzes einer siebenbasischen Säure. ROSENHEIM u. PINSKER (*a. a. O.*, 79).

		ROSENHEIM u. PINSKER				ROSENHEIM u. PINSKER	
b)	Berechnet	Gefunden		c)	Berechnet	Gefunden	
N	5.68	5.86	5.80	N	12.15	12.57	12.40
$\text{PO}_4$	4.28	4.32	4.31	$\text{PO}_4$	3.93	3.91	3.90
$\text{MoO}_3$	77.87	77.78	77.75	$\text{MoO}_3$	71.42	70.93	71.23

## Molybdän und Kalium.

I. Molybdän, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliummolybdate*. — Gleich hier hinter füge auf S. 974 ein:

a<sup>0</sup>)  $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Kaliumdekamolybdat*.  $\alpha$ ) *Mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Schwer lösliches Kaliumdekamolybdat*. — Durch Erwärmen einer Kaliummolybdat-Lsg., die mit der äq. Menge  $\text{HCl}$  versetzt ist, analog dem Na-Salz [s. S. 1006]. — Verliert bei  $110^\circ$  6.56%, entsprechend 6.19 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , enthält also bei dieser Temp. annähernd 3 Mol. Konstitutionswasser. Fast unl. in h. und k. W. 100 g W. lösen bei  $100^\circ$  0.682 g. — Gef. 13.94%  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , 76.22 u. 76.52  $\text{MoO}_3$ , 9.66 u. 9.76  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 14.05, 76.42, 9.55). J. FELIX (*Zur Kenntnis einiger Polymolybdänate und des Molybdänsäuredihydrats, Dissert., Berlin 1912*, 37).

$\beta$ ) *Mit 15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Lösliches Kaliumdekamolybdat*. — Man versetzt eine Lsg. von Kaliummolybdat in der Kälte mit der ber. Menge  $\text{HCl}$  oder besser doppelt soviel. — Sechseckige Prismen. L. in W. — Gef. 13.50%  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , 71.60 u. 71.40  $\text{MoO}_3$ , 14.86 u. 15.15  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 13.19, 71.85, 14.97). FELIX (*Dissert.*, 41).

a)  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Kaliumoktomolybdat*. — Zu S. 974, Z. 2 dieses Abschnitts. — Wie aus dem Verlauf der Neutralisationskurve und der des elektrischen Leitvermögens hervorgeht, liegt saures Salz vor. FELIX (*Dissert.*, 19).

Zu S. 974, Z. 3 v. u. im ersten Absatz dieses Abschnitts. — 3. Durch Umsetzung äq. h. Lsgg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , letzteres im Überschuf. Kristallisation nach kurzer Zeit. G. WEMPE (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., München [Technische Hochsch.] 1911*, 35). — 4. Die Darst. aus  $\text{HCl}$  und Kaliummolybdat-Lsg. gelingt nicht. FELIX.

Zu S. 974, Ende des ersten Absatzes dieses Abschnitts. — Weiße seidenglänzende kleine Nadeln, u. Mk. prismatisch, anscheinend monoklin. WEMPE (*Dissert.*, 35). Enthält bei  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  fest gebundenes Konstitutionswasser und zwar wahrscheinlich 2 Mol. FELIX (*Dissert.*, 33). Wird beim Erhitzen

grün, dann schwarz, schm. bei Rotglut zu einer braunen Fl., die orange-farben kristallinisch erstarrt. Ll. in w. W. Die Lsg. wird durch  $K_4Fe(CN)_6$  rotbraun. WEMPE. Äq. Leitfähigkeit  $\Lambda$  bei der Verd.  $v$  in  $l$ , bezogen auf 1 g-Äq., nach WEMPE (*Dissert.*, 68):

$v$	40	80	160	320
$\Lambda$	152.0	178.4	184.0	192.5

Zu S. 974, vor Z. 2 v. u. — Gef. nach (2): 16.06%  $K_2MoO_4$ , 68.48 u. 68.27  $MoO_3$ , 15.53, 15.44, 15.72  $H_2O$  (ber. 16.08, 68.12, 15.81), FELIX (*Dissert.*, 19); nach (3) 6.39%  $K_2O$ , 77.71 u. 77.91  $MoO_3$ , 16.64  $H_2O$  (ber. 6.29, 77.83, 15.97). WEMPE.

c)  $K_2O, 4MoO_3$ . *Kaliumtetramolybdat*. — Zu S. 975, Ende des ersten Absatzes. — Vgl. aber WEMPE unter d,  $\beta$ ). — 2. Durch Digerieren ber. Mengen Molybdän-säure und  $K_2CO_3$  in wss. Lsg. FELIX (*Dissert.*, 19).

d)  $K_2O, 3MoO_3, xH_2O$ . *Kaliumtrimolybdat*.  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol.  $H_2O$* . — Zu S. 975, Z. 3 von Abschnitt d,  $\alpha$ ). — 2. Man kocht konz.  $K_2CO_3$ -Lsg. mit überschüssiger Molybdän-säure, überschichtet mit A. und Ae., saugt das sofort ausgeschiedene Pulver ab und wäscht mit Wasser. WEMPE (*Dissert.*, 32). — 3. Man bringt die konz. filtrierte Lsg. unter (2) in ganz dünner Schicht auf eine vorher stark erwärmte Glasplatte. WEMPE (*Dissert.*, 34).

Zu S. 975, Ende des ersten Absatzes von d,  $\alpha$ ). — Nach (2) weißes kristallinisches Pulver, u. Mk. prismatisch, wahrscheinlich monoklin oder triklin, durchsichtig und glasglänzend. Nach (3) durchsichtig glasartig; besteht aus einzelnen Kristallen. Verliert (nach (2)) sein  $H_2O$  schon bei 120°. Wl. in k. W., ll. in h. W. Die Lsg. wird durch  $K_4Fe(CN)_6$  hellbraun. WEMPE.

Zu S. 975, Ende von d,  $\alpha$ ):

		WEMPE		(3)
	nach	(2)		
$K_2O$	16.78			18.63
$MoO_3$	76.81	75.87	76.39	76.96
$H_2O$	6.41	6.38	6.39	5.23

$K_2O, 3MoO_3, 2H_2O$  100.00 100.82

WEMPE ber. für  $K_2O, 3MoO_3, 2H_2O$  bei (2) 18.61%  $K_2O$ , 75.98  $MoO_3$ , 6.41  $H_2O$ ; bei (3) 16.43%  $K_2O$ , 77.14  $MoO_3$ , 6.43  $H_2O$ . Diese Zahlen und die gef. stimmen für (2) besser auf  $4K_2O, 11MoO_3, 7H_2O$  (ber. 18.03%  $K_2O$ , 75.93, 6.04), für (3) auf  $4K_2O, 11MoO_3, 6H_2O$  (ber. 18.18%  $K_2O$ , 76.60  $MoO_3$ , 5.22  $H_2O$ ). PETERS.

Auf S. 975 ist hinter d,  $\alpha$ ) einzufügen:

$\alpha$ ) *Mit  $2\frac{3}{4}$  Mol.  $H_2O$* . — Nach (3) unter d,  $\alpha$ ) auf einer 30° bis 35° w. Glasplatte [wohl in nicht zu dünner Schicht]. — Weiß, kristallinisch. Verliert das  $H_2O$  bei schwachem Glühen. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die weiß, strahlig-kristallinisch erstarrt. Ll. in k. und w. W.  $K_4Fe(CN)_6$  färbt die Lsg. braun. — Gef. 74.59%  $MoO_3$ , 8.75  $H_2O$  (ber. 74.20, 8.61). WEMPE (*Dissert.*, 33).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$* . — Zu S. 975, Z. 4 von d,  $\beta$ ), Ende von Darst. (1). — Die Zers. erfordert einige Tage. Erwärmung beschleunigt sie. Verwendet man größere Mengen von f), so gesteht alles zu einer steifen M. Nimmt der Nd. nicht mehr an Konsistenz und Vol. zu, so gibt man auf ein Filter, wäscht sorgfältig mit W. und trocknet, am besten an der Luft. WEMPE (*Dissert.*, 31).

Zu S. 975, Ende von Darst. (2) bei d,  $\beta$ ). — 2<sup>a</sup>) Man setzt zur Lsg. von 30 g  $K_2MoO_4$  aus einer Bürette allmählich unter Umrühren 34 ccm  $HCl$ , die 0.1975 g  $HCl$  in 1 ccm enthält. Der durch jeden Tropfen verursachte Nd. löst sich zunächst bald wieder, wird aber reichlich, ehe noch die ber. Menge  $HCl$  vollständig zugesetzt ist. Man läßt den Nd. längere Zeit in der Lsg. stehen, saugt ab und wäscht mit W. sehr oft. Leicht durch Umkristallisieren aus h. W. zu reinigen. Entsteht auch beim Titrieren von  $K_2MoO_4$ -Lsg. mit Methylorange auf Rot. Scheidet sich schon lange vor der Rötung ab. WEMPE (*Dissert.*, 30).

Zu S. 975, Ende des ersten Absatzes von d,  $\beta$ ). — 5. Man kocht ein Gemenge von 1 Mol.  $K_2CO_3$  und 4 Mol. Molybdänsäure längere Zeit mit W., filtriert und läßt (a) das W. verdunsten oder bringt (b) die klare Lsg. in Tropfen auf eine Glasplatte, die einem w. Luftzug ausgesetzt ist. WEMPE (*Dissert.*, 34). — 6. Entsteht nicht wie  $Na_2O, 3MoO_3, 4H_2O$  [S. 1008]. WEMPE (*Dissert.*, 31).

Zu S. 975, Z. 2 des zweiten Absatzes von d,  $\beta$ ) — Nach (2<sup>a</sup>) unter der Lupe feine Nadeln. Nach (5) weiße undurchsichtige amorphe Krusten (von denselben Eigenschaften wie nach SVANBERG u. STRUVE auf S. 975). WEMPE.

Zu S. 975, Ende des zweiten Absatzes von d,  $\beta$ ). — Swl. in k. W., leichter l. in h. Wasser. WEMPE (*Dissert.*, 30). Äq. Leitfähigkeit  $\Lambda$  der Verb. nach (5) bei den Verdd.  $v$ , bezogen auf 1 g-Aeq., nach WEMPE (*Dissert.*, 68):

$v$	20	40	80	160	320
$\Lambda$	91.8	104.4	124.0	136.6	153.6

$K_4Fe(CN)_6$  gibt schmutzig-grüne Färbung, die nicht für ein Trimolybdat spricht. WEMPE (*Dissert.*, 30).

Zu S. 975, Schluß von d,  $\beta$ ):

	nach (2 <sup>a</sup> )	WEMPE (5, a)		(5, b)	
$K_2O$	16.12				
$MoO_3$	74.48	74.30	74.41	73.05	73.14
$H_2O$	9.40	9.42	9.48	9.31	8.97
$K_2O, 3MoO_3, 3H_2O$	100.00				9.20

Auf S. 975 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

$\gamma$ ) Mit 11 Mol.  $H_2O$ . — 1. Man behandelt die Mischkristalle  $\beta^1$ ) oder  $\beta^2$ ) unter II, b) [S. 1493] fortgesetzt mit k. W. — 2. Man saugt die unter II, b,  $\beta^3$ ) sich ausscheidenden amorphen Prodd. ab, trocknet auf Thon und wäscht mit k. W. F. WESTPHAL (*Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze*, *Dissert.*, Berlin 1895, 32).

	nach (1)	WESTPHAL (2)	
$K_2O$	12.98	13.00	12.98
$MoO_3$	59.66	59.60	59.63
$H_2O$	27.36		59.71
$K_2O, 3MoO_3, 11H_2O$	100.00		

d<sup>a</sup>)  $4K_2O, 11MoO_3, 6$  bzw.  $7H_2O$ . — Dieser Zus. entsprechen die nach (3) und (2) unter d, a) [s. vorher] erhaltenen Verbh. PETERS.

h)  $K_2MoO_4$ . Normales Kaliummolybdat. — Gleich hier hinter ist auf S. 976 einzufügen. — a) Wasserfrei oder mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ .

Zu S. 977, Z. 11 v. o. — Mol. Leitfähigkeit von  $\frac{1}{2}K_2MoO_4$  bei 25° ber. von F. BLACKMAN (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 151):

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	123	129	133	138	140	144

Auf S. 977 ist vor B. einzufügen:

$\beta$ ) Mit  $\frac{3}{4}$  Mol.  $H_2O$ . — Man kocht konz.  $K_2CO_3$ -Lsg. mit überschüssiger Molybdänsäure, tropft die filtrierte etwas grünliche Lsg. auf eine Glasplatte, die einem w. Luftzug ausgesetzt ist, und trennt mechanisch die Kristalle dieser Verb. von dem amorphen gummiartigen Nd. der Verb. d,  $\beta$ ), in dem sie sitzen. — Kleine durchsichtige glasglänzende Kristalle. Verliert das  $H_2O$  bei etwa 120°. Ll. in W. — Gef. 57.79%  $MoO_3$ , 5.62  $H_2O$  (ber. 57.21, 5.46). WEMPE (*Dissert.*, 31).

b) *Kaliumpermolybdate*. — Auf S. 978 ist vor c) einzufügen:

b<sup>a</sup>)  $K_2MoO_5 \cdot 3H_2O$ . — Man behandelt  $KH_2AsO_4 \cdot 2MoO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  bei Ggw. von so viel W., wie kochend genügen würde, um das normale Salz zu lösen (etwa 200 ccm auf 24 g Salz), mit  $H_2O_2$  und läßt die goldgelb gewordene Fl., die das Salz völlig gelöst enthält, stehen. — Orangegelbes Pulver. Fast unl. in k. W., mit dem es nur eine opalisierende Suspension gibt; klar l. in w. W. — Gef. 78.67%  $K_2MoO_4$ , 46.93  $MoO_3$ , 6.03 aktiven O (ber. 77.25, 46.75, 5.20). A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 56).

II. *Molybdän, Kalium und Stickstoff*. — Gleich hier hinter ist auf S. 978 einzufügen. — a) — Nun folgt die Verb.  $NKMoO(OK)_2$ .

Auf S. 979 ist nach dem ersten Absatz einzufügen:

b) *Ammoniumkaliummolybdate*. — Durch doppelte Umsetzung erhält man Mischkristalle.

α) *Base*:  $MoO_3 = 1 : 2\frac{1}{2}$ . α<sup>1</sup>)  $[2(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3] \cdot 3[2K_2O \cdot 5MoO_3]$ , 7 oder 8  $H_2O$ . — 1. Man versetzt die sd. konz. Lsg. von 1 Mol.  $K_2MoO_4$  mit einer h. gesättigten Lsg. von 2 Mol.  $NH_4Cl$ , wobei  $NH_3$  entweicht, engt etwas ein, saugt die Kristalle ab, wäscht mit wenig k. W. chlorfrei und trocknet an der Luft. Gute Ausbeute. — 2. Man trägt die h. gesättigte Lsg. von 8 Mol.  $NH_4Cl$  in die konz. h. Lsg. von 1 Mol.  $K_2MoO_4$  ein, wobei lebhaft  $NH_3$  entweicht, und engt auf sd. Wasserbade ein. — Weiße perlmutterglänzende Kristallfitter. — Gef. nach (1) 2.46%  $(NH_4)_2O$ , 13.82  $K_2O$ , 71.47  $MoO_3$  (ber. für die Verb. mit 7 Mol.  $H_2O$  2.57, 13.92, 71.07). W. J. BARAGIOLA (*Über das Verhalten der normalen Na- und K-Salze des W, Mo u. V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern 1902*, 23).

α<sup>2</sup>)  $5[2(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3] \cdot 3[2K_2O \cdot 5MoO_3] \cdot 7H_2O$ . — Man arbeitet analog α<sup>1</sup>) [Darst. (1) oder (2)?], dampft aber die gemischten Lsgg. auf sd. Wasserbade zur Trockne. — Weißes kristallinisches Pulver. — Gef. 6.58%  $(NH_4)_2O$ , 7.10  $K_2O$ , 73.74  $MoO_3$  (ber. 6.62, 7.18, 73.36). BARAGIOLA.

β) *Base*:  $MoO_3 = 1 : 2\frac{1}{3}$ . β<sup>1</sup>)  $3[3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 16H_2O] \cdot 8[3K_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 12H_2O]$ . — Aus der Mutterlauge von β<sup>2</sup>). — Mikrokristallinisch. Verhält sich gegen W. wie β<sup>2</sup>). — Gef. 2.86%  $(NH_4)_2O$ , 14.20  $K_2O$ , 67.04  $MoO_3$  (ber. 2.84, 13.74, 67.59). WESTPHAL (*Dissert.*, 31).

β<sup>2</sup>)  $2[3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 2H_2O] \cdot 3[3K_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O]$ . — Man läßt das Gemisch k. äquimol. Lsgg. von  $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3$  (112.5 ccm einer 3% ig. Lsg.) und KCl (50.8 ccm einer 38% ig. Lsg.) über konz.  $H_2SO_4$  stehen. — Sehr schön ausgebildete kleine Kristalle. K. W. zers. fortgesetzte Behandlung läßt reines  $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 11H_2O$  zurück. — Gef. 4.90 u. 4.72%  $(NH_4)_2O$ , 13.12 u. 12.71  $K_2O$ , 77.65 u. 77.81  $MoO_3$  (ber. 4.81, 13.05, 77.69). WESTPHAL.

β<sup>3</sup>)  $3[(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3] \cdot [3K_2O \cdot 7MoO_3] \cdot 6H_2O$ . — Man erwärmt die klare Lsg. unter β<sup>2</sup>) auf sd. Wasserbade, trennt nach 5 Min. von einer weißen voluminösen amorphen M. (etwas  $NH_3$  enthaltendem  $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 11H_2O$ ), dampft weiter ein, nimmt dieselbe Trennung wiederholt vor, läßt die schließlich klar bleibende Lsg. kristallisieren und trocknet die monoklinen Kriställchen zwischen Fließpapier. (Die nicht mehr kristallisierende  $MoO_3$  enthaltende Mutterlauge gibt bei weiterem Eindampfen  $NH_3$  ab.) — Gef. 6.25 u. 6.18%  $(NH_4)_2O$ , 11.15 u. 11.53  $K_2O$ , 77.71  $MoO_3$  (ber. 6.09, 11.01, 78.29). WESTPHAL.

III. *Molybdän, Kalium und Schwefel*. — Auf S. 982 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

C<sup>a</sup>. *Kaliummolybdänylmolybdänsulfate*. a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Durch eine analoge Darst. wie bei den  $NH_4$ -Verbb. [S. 924 u. 928] erhält man eine krist. K-Verb., unl. in K-Salzen. E. PÉCHARD (*Compt. rend.* **132**, (1901) 630).

b)  $K_2O \cdot MoO_2 \cdot 7MoO_3 \cdot SO_3 \cdot 8H_2O$ . — Aus der konz. Lsg. der  $(NH_4)$ -Verb. [S. 1469] durch KCl nach kurzer Zeit. Direktes Auftragen auf Thon. — Schwarze feine Nadeln. — Gef. 7.32%  $K_2O$ , 8.79 u. 8.83  $MoO_2$ , 68.52  $MoO_3$ , 4.79  $SO_3$  (ber. 6.47, 8.80, 69.33, 5.50), also  $K_2O : MoO_2 : MoO_3 : SO_3 : H_2O = 1.1 : 1 : 6.9 : 0.86 : 8.4$ . M. K. HOFFMANN (*Zur Analyse von niederen Molybdänoxydverbb. u. Beiträge z. Chemie der Salze derselben, Dissert., Bern (Leipzig) 1903*, 41).

V. Molybdän, Kalium und Halogene. B. *Kaliummolybdänoxyfluoride*. c) *Kaliumfluoroxymolybdate*.  $\alpha$ )  $2\text{KFl}, \text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 986. Ende des ersten Absatzes von c). — Potential der Lsg. von 1 g-Mol. in 15 l (gegen die  $\text{Hg}_2\text{HgCl}$ , 0.1 n. KCl-Elektrode) nach MAZZUCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	-0.933	-0.933	-0.897
„ 3 Stunden	-0.909	-0.909	-0.868
„ 15 Stunden	-0.881	-0.881	-0.850

Potential der mit dem gleichen Vol. der Lsg. von 1 g-Mol. von  $2\text{KFl}, \text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gemischten Lsg. nach MAZZUCHELLI u. BARBERO:

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach $\frac{1}{2}$ Stunde	-0.920	-0.920	-0.841
„ 4 Stunden	-0.889	-0.889	-0.835
„ 6 Stunden	-0.872	-0.872	-0.830

G. *Kaliumperjodmolybdate*. — So lies auf S. 990. Z. 1 v. o. und füge dann an. — a) — Nun folgt G. von S. 990, dann:

b) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Die in der Kälte wl. Verb.  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  (siehe f) auf S. 989] wird in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  viel mehr mit gelber Farbe l. Eine so erhaltene Lsg. (oder besser eine Lsg., die durch Zufügen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer h. gesättigten Lsg. von  $\text{KJO}_3, \text{MoO}_3$  erhalten wurde) gibt bei Konz. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbe amorphe aktiven O enthaltende M.; doch steht der aktive O nicht in einfachem Verhältnis zu  $\text{MoO}_3$ , und auch bei Zusatz von A. erhält man nur Mischungen von veränderlicher Zus. A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* 40, (1910) II, 54).

VI. Kaliumphosphormolybdate. A. *Allein*. e)  $3\text{K}_2\text{O}, 18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 991, Z. 3 v. o. und dann weiter:

$\alpha$ ) *Mit 11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man salzt die beim Umkristallisieren von käuflicher Phosphormolybdänsäure erhaltenen letzten Laugen mit KCl aus, filtriert den gelben Nd. ab und läßt das Filtrat kristallisieren. — Gelbe Kristalle. — Gef. 9.12%  $\text{K}_2\text{O}$ , 80.12  $\text{MoO}_3$ , 4.50  $\text{P}_2\text{O}_5$ , also  $\text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 3.05 : 17.6 : 1 : 10.96$ . F. ELIAS (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate*, *Dissert.*, Bern 1906, 46).

$\beta$ ) *Mit 14 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Nun folgt Abschnitt e) von S. 991 mit folgender Ergänzung zu Z. 2 v. u. in dem Abschnitt. — Gelbe dicke, leicht zerreibliche asymmetrische Prismen mit meist gekrümmten und selten paarweise parallelen Flächen, mit vorherrschendem  $c\{001\}$ , zu dem entweder  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$  und sehr klein  $r\{10\bar{1}\}$ , oder in großer Ausbildung  $p\{10\bar{1}\}$  tritt.  $a : b : c = 0.5938 : 1 : 0.64749$ .  $\alpha = 60^\circ 50'$ ,  $\beta = 114^\circ 22'$ ,  $\gamma = 115^\circ 26'$ .  $(010) : (001) = *112^\circ 8'$ ,  $(100) : (001) = *75^\circ 5'$ ,  $(0\bar{1}0) : (100) = *106^\circ 42'$ ,  $(0\bar{1}\bar{1}) : (010) = *71^\circ 50'$ ,  $(10\bar{1}) : (100) = 48^\circ 57'$ ,  $(011) : (100) = 64^\circ 55'$ ,  $(10\bar{1}) : (010) = 57^\circ 16'$ ,  $(101) : (011) = 78^\circ 52\frac{1}{2}'$ . L. DUPARC u. F. PEARCE (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 39). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 876.)]

$\gamma$ ) *Mit 15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man zers. ein Gemenge von  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , in dem  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 18 : 1$  ist, mit Königswasser, dampft nach vollständiger Vertreibung des  $\text{NH}_3$  mehrmals mit HCl ein, um  $\text{HNO}_3$  zu entfernen, verjagt HCl, nimmt mit W. auf, filtriert die gelbe Lsg., die noch durch KCl quantitativ gefällt wird, von sehr geringen Mengen  $\text{MoO}_3$ , läßt 8 Tage stehen, setzt k. gesättigte KCl-Lsg. zu und läßt kristallisieren. — Gef. 9.24%  $\text{K}_2\text{O}$ , 78.36 u. 78.10  $\text{MoO}_3$ , 4.32 u. 4.27  $\text{P}_2\text{O}_5$ , also  $\text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 3.23 : 17.94 : 1 : 15.09$ . ELIAS (*Dissert.*, 45).

f)  $y\text{K}_2\text{O}, 17\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 991 statt „f)  $5\text{K}_2\text{O}, 17\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ “ und füge dann an:

α)  $3K_2O, 17MoO_3, P_2O_5, 12H_2O$ . — Man erhitzt  $24MoO_3, P_2O_5$  mit der auf  $18MoO_3, P_2O_5$  ber. Menge  $H_3PO_4$ -Lsg. auf  $140^\circ$  im Schiefrohr, läßt die Lsg., die neben einer reichlichen mikrokristallinischen Ausscheidung (Molybdänsäure?) erhalten, und die durch KCl teilweise gefällt wird, 4 Monate stehen, setzt k. gesättigte KCl-Lsg. zu und läßt die klare Lsg. kristallisieren. — Orangegelbe Kristalle, zll. in W. — Gef. 8.96%  $K_2O$ , 79.35  $MoO_3$ , 4.58  $P_2O_5$ , also  $K_2O : MoO_3 : P_2O_5 : H_2O = 2.93 : 17.08 : 1 : 12.34$ . ELIAS (*Dissert.*, 43).

β)  $5K_2O, 17MoO_3, P_2O_5, xH_2O$ . — Nun folgt Abschnitt 7) von S. 991.

### VII. Molybdän, Kalium und Kohlenstoff. A. Verbindungen der Oxalsäure.

— So lies in Z. 1 des letzten Absatzes auf S. 992 und dann weiter:

A<sup>1</sup>. Mit niedrigeren Oxyden als  $MoO_3$ . a) Mit  $MoO$ . — Durch Auflösen von  $MoO$  in  $KHC_2O_4$ -Lsg. — Purpurfarben. L. in Wasser. BERZELIUS (*Pogg.* 6, (1826) 372).

b) Mit  $MoO_2$ . — Durch Lösen von Molybdändioxydhydrat in wss.  $KHC_2O_4$ . — L. in Wasser. BERZELIUS.

c) Mit  $Mo_2O_5$ .  $K_2O, Mo_2O_5, 2C_2O_3, xH_2O$ . — Nun folgt A. a) von S. 992 unten und S. 993 oben.

A<sup>2</sup>. Mit  $MoO_3$ . a) Von unbestimmter Zusammensetzung. — Molybdänsäure ist ll. in wss.  $KHC_2O_4$  zu einer nicht kristallinischen Doppel-Verb. BERZELIUS.

Die nun auf S. 993 folgenden Verh. b), c), d) gehören hierher.

b)  $K_2O, 2MoO_3, C_2O_3$ . — Zu S. 993. Ende des zweiten Absatzes. — Über B. aus der entsprechenden Li-Salz-Lsg. siehe S. 1513.

c)  $K_2O, 2MoO_3, 2C_2O_3, 3H_2O$ . — Zu S. 993. Ende des ersten Absatzes von A. c). — Über B. aus der entsprechenden Li-Salz-Lsg. siehe S. 1513.

d)  $K_2O, MoO_3, C_2O_3, H_2O$ . — Zu S. 993. Ende des ersten Absatzes von A. c). — Über B. aus der entsprechenden Li-Salz-Lsg. s. S. 1513.

A<sup>3</sup>. Mit  $MoO_4$ . Kaliummolybdooxalate. a)  $K_2C_2O_4, 2MoO_4, 3H_2O$ . — Man schüttelt fein gepulvertes  $KHC_2O_4, MoO_3$  mit einem etwas größeren Gew. von  $15\frac{1}{10}$ ig.  $H_2O_2$ , wobei sich das Salz zuerst teilweise löst, dann aber diese Verb. sich auszuschcheiden beginnt und der Rest des Pulvers sich in sie umwandelt, sammelt und preßt zwischen Papier ab. — Gelbe Kristalle. A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* 40, (1910) II, 51). [Vgl. a. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] 18, (1909) II, 259; C.-B. 1910 I, 150.]

	Berechnet	MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI	
		Gefunden	
$K_2MoO_4$	69.7	70.48	
$C_2O_4$	30.1	25.81	
$MoO_3$	42.1	41.90	
O aktiv	10.95	7.38	8.65

b)  $K_2C_2O_4, MoO_4(?)$ . — Man tropft bis zur bleibenden Trübung A. zu einer mäßig konz. Lsg. von mit  $H_2O_2$  in geringem Überschuß versetztem  $K_2C_2O_4, MoO_3$  und läßt erkalten. — Zitronengelbe Schuppen. — Die Analyse entspricht ungefähr obiger Formel: Gef. 73.76%  $K_2MoO_4$ , 22.57  $C_2O_4$ , 4.50 aktiven O über. 73.0, 27.0, 4.91). MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI.

B. Verbindungen der Weinsäure. — So lies auf S. 993 auf Z. 1 von Abschnitt B. statt „B. Kaliummolybdäntartrate“ und dann weiter:

a) Mit  $MoO$  [?]. — Man digeriert die wss. Lsg. von Molybdänsäure in  $KH_2C_2O_6$ , bis sie zu  $MoO_3$  reduziert ist, fügt noch etwas HCl hinzu, digeriert noch längere Zeit mit Zn und wäscht die ausfallende Verb. auf dem Filter. — Schwarzes Pulver. Gibt beim Glühen im offenen Tiegel geschm. Kaliummolybdat. Wl. in W, purpurfarben. Ll. in  $NH_3$ , dunkelpurpurfarben. Beim Abdampfen der Lsg. fällt die Verb. wieder nieder. BERZELIUS.

b) *Mit MoO<sub>2</sub>*. α) *Sauer*. α<sup>1</sup>) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Aus KH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> und überschüssigem Molybdändioxydhydrat. — Braunes Pulver. Wl. in W., ll. in Alkalien. BERZELIUS.

α<sup>2</sup>) 2K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·MoO<sub>2</sub>. — So lies auf S. 993 unter B,a) und füge dann den weiteren Text dort an.

β) *Normal*. — Die Lsg. von α) trocknet zu einer gelben M. aus. Ll. in W. Aus der Lsg. durch Galläpfelaufguß braungelb fällbar. BERZELIUS.

c) *Mit MoO<sub>3</sub>*. α) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Selbst geglühtes und sublimiertes MoO<sub>3</sub> ist in keinem Lösungsmittel leichter l. als in sd. KH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Lsg. Die Lsg. trocknet zu einer gummiähnlichen M. ein. BERZELIUS.

β) K<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>·H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. — Nun folgt Abschnitt B,b) von S. 993, auf dessen dritter Zeile zu ergänzen ist. —  $[\alpha]_{D}^{15} = + 550.7^{\circ}$  (c = 4851). ROSENHEIM u. ITZIG.

d) *Kaliumpermolybdäntartrat*. *Bzw. Kaliumozomolybdotartrat*. — Die Existenz ist sehr wahrscheinlich, wenn auch die leichte Zersetzlichkeit die Isolierung hindert. — Die Lsg. von K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> und der aeq. Menge MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O färbt sich durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lebhaft gelb, ein Zeichen der B. von Persalzen. Beim Verdampfen der Fl. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man eine grüne glasige M., ohne Andeutung einer Kristallisation und fast frei von aktivem O. Behandelt man (um ein wl. Ozo-Salz zu erhalten) die Lsg. mit BaCl<sub>2</sub>, so fallen aus mäßig konz. Lsgg. direkt, aus mehr verd. auf Zusatz von wenig A., zitronengelbe Flocken, die aber ständig von selbst Gas entwickeln, sodaß sie nach dem Sammeln und Trocknen auf Papier wieder weiß sind und überhaupt kaum mehr aktiven O enthalten. MAZZUCHELLI u. ZANGRILLI (a. a. O., 54).

C. *Kaliummolybdäncyanverbindungen*. a) K<sub>4</sub>Mo(CN)<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Zu S. 993, Z. 6 v. u. — Identisch damit ist Verb. e) [S. 995]. Es ist jedenfalls K<sub>8</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub> zu formulieren. ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN. Diese Hypothese ist nach den Entgegenhaltungen von A. MIOLATI hinfällig. R. WEINLAND hält eine Formulierung K<sub>4</sub>Mo<sup>v</sup>(OH)(CN)<sub>8</sub> für möglich. A. ROSENHEIM (Z. anorg. Chem. 66, (1910) 95).

Zu S. 994, Z. 4 v. o. — 3. Nach der Darst. unter e) auf S. 995. — 4. Aus der blauen Lsg. von b) durch Eindampfen mit KCN, wobei Oxydation des Mo eintreten muß. A. ROSENHEIM, A. GARFUNKEL u. F. KOHN (Z. anorg. Chem. 65, (1909) 176).

Zu S. 994, Z. 9 v. o. — Alkalien und alkal. Reduktionsmittel bewirken keine sichtbare Veränderung des komplexen Anions, führen nicht in b) über. ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN.

b) 4KCN·MoO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. *Bzw. K<sub>4</sub>[MoO<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O*. — *Kaliumdioxotetracyanomolybdeat*. — So lies auf S. 994 im Anfange des letzten Absatzes und füge dann gleich an:

α) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Man löst in einem 200 ccm fassenden dünnwandigen Rundkolben 10 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoOCl<sub>5</sub> in etwa 10 ccm W., läßt unter fortwährendem Schwenken des Kolbens konz. wss. Lsg. von KCN (20 g 99<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ig.) langsam und vorsichtig (heftige Entwicklung von HCN-Dämpfen) so lange zufließen, bis ein dicker brauner Brei, der sich plötzlich ausscheidet, gerade wieder völlig gel. ist, erhitzt unter fortwährendem Schwenken des Kolbens über freier Flamme (beides wichtig) so lange, bis die Braunfärbung plötzlich in Grünlichblau umschlägt, entfernt den Kolben, der dünnwandig sein muß, damit durch schnelle Abkühlung die Heftigkeit der Rk. gebrochen wird, sofort aus der Flamme, weil sich sonst dunkelbraune, in KCN unl. Massen ausscheiden, versetzt die erkaltete Lsg. unter Schütteln mit vollkommen reinem sirupösen KOH im Überschuf, zieht die abgeschiedenen Kristalle schnell ab, befreit von KOH durch oftmaliges Waschen mit abs. A. unter Luftabschluß und trocknet auf Thon über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuumexsikkator. H. WINKLER (*Über Verb. des Mo mit komplexen negativen Radikalen*, Dissert., Zürich 1909, 19). — 2. 30 g Ammo-

niummolybdat werden mit 200 ccm W., 40 g KJ und 200 ccm rauchender HCl eingedampft, mit 20% ig. KOH abgestumpft, bis noch merklich sauer, der orangebraune Brei mit einer Lsg. von 30 g 99% ig. KCN in 200 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. vermischt und verstopft stehen gelassen; das nach 8 Stunden klar grüne Filtrat wird mit 200 ccm konz. reiner KOH und 500 ccm Sprit versetzt und über Nacht bei 5° stehen gelassen. Aus dem blauen Filtrat fällt mit viel A. und Ae. in 12 Stunden nochmals dieselbe Verb. aus. WINKLER (*Dissert.*, 37). — Nach (1) purpurrote regelmäßige rhombische Plättchen in verschiedener Größe je nach Konz. der KOH, bei Kristallisation im Reagensglas aus entsprechendem verd. Laugen 1 cm lange durchsichtige Nadeln. Nach (2) rubinrote Prismen. Verliert an der Luft seine rote Farbe, wird zunächst blau und verbläut schließlich bei weiterer W.-Aufnahme. Löst sich schon in ganz wenig W. unter schöner indigoblauer Färbung und deutlichem Geruch nach HCN. WINKLER (*Dissert.*, 19). — *Identitätsreaktionen*: Verd. Säuren zers. in der Kälte nicht. Konz. HNO<sub>3</sub> entfärbt sofort unter Oxydation. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt einen schwarzen, in NH<sub>3</sub> unl. Nd. Konz. HCl entfärbt sofort unter Oxydation. CH<sub>3</sub>COOH bewirkt in der Hitze Farbenumschlag in Grün; allmählich scheidet sich ein amorpher dunkelschwarzer Nd. ab, der in NH<sub>3</sub> unl. ist. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> fällt voluminösen weißen, FeCl<sub>2</sub> schmutzig grünblauen, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> braungelben, CuSO<sub>4</sub> schmutzig grünen, AgNO<sub>3</sub> schwarzbraunen, durch HNO<sub>3</sub> in eine weiße Molybdänkomplex-Verb. überführbaren, Mercurosalze grünlichschwarzen, Mercurisalze braungelben Niederschlag. WINKLER (*Dissert.*, 37).

	Berechnet		WINKLER Gefunden nach (1)				Mittel	
	K	31.50	33.50	33.29	30.28	32.13		32.62
CN	20.92	22.90	22.80	22.80				22.80
Mo	19.31	19.22	19.27	19.30	19.22			

Nach (1) nach dreimaligem Umfällen der in wenig lauem W. gelösten Prodd. WINKLER (24).

β) Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O. — Das komplexe Anion ist wahrscheinlich zu formulieren als [Mo(OH)<sub>4</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. — 1. Aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoOCl<sub>5</sub> und 4 Mol. KCN in Lsg. — 2. Man versetzt die tief blaue möglichst konz. Lsg., die durch Erwärmen von 1 Mol. 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN.Mo(OH)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> [S. 973 u. 1489] mit 4 Mol. KCN in möglichst konz. wss. Lsg. erhalten ist, mit kleinen Stücken von festem KOH unter äußerer Kühlung durch W., saugt auf Asbest ab, wäscht mit A., bis er nicht mehr alkal. reagiert, und trocknet an der Luft. — Rotviolett. Das Anion ist viel schwächer komplex als bei K<sub>4</sub>Mo(CN)<sub>8</sub>.2H<sub>2</sub>O, sodaß CN direkt durch salpetersaure AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bestimmt werden kann. Enthält 2 Mol. Konstitutionswasser, denn es verliert in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gef. 20.25%) und beim Erhitzen auf 100° bis 110° im trockenen Luftstrom (gef. 20.05%) 6 Mol. H<sub>2</sub>O (ber. 20.30), ohne seine Färbung zu ändern. Färbt sich beim Erhitzen auf höhere Temp. tief blau. — Das Mo ist vierwertig. (Gef. für Mo<sup>IV</sup> einen O-Verbrauch bei der KMnO<sub>4</sub>-Titration von 3.26, 3.13, 3.43 (ber. 3.00)). Die tief blaue wss. Lsg. läßt bei Zusatz von Alkalihydroxyd die unveränderte Verb. fallen, während ohne diesen Zusatz beim Einengen blaue bis blaugüne Verbb. von wechselnder Zus. sich ausscheiden. In der blauen Lsg. ist vielleicht Mo(OH)<sub>4</sub>(CN)<sub>4</sub> übergegangen in [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>.2H<sub>2</sub>O oder in [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Die wss. Lsg. gibt mit KCN Verb. a). Die mit KMnO<sub>4</sub> austitrierte Lsg. wird durch das Licht katalysiert, weniger als die von a). ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN (*a. a. O.*, 173).

	Berechnet	ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN			
		Gefunden nach (2)			
K	29.43	29.68		29.13	
CN	19.55	19.41	19.31		19.77
N	10.55		10.48		
Mo	18.04	18.04	18.30		18.17

γ) *Mit 10 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Nun folgt Abschnitt b) auf S. 994 u. 995 mit der folgenden Ergänzung am Schluß. — Statt γ) wurde nach dem Verf. von VON DER HEIDE u. HOFMANN α) erhalten. — Gef. 19.24% Mo, 21.0 CN (ber. für α) 19.31, 20.92). WINKLER (*Dissert.*, 32).

δ) *Isomeres Kalium-dioxo-tetracyano-molybdeat (?)*. — Man behandelt die Mutterlauge von α) nach Darst. (2), nachdem diese Verb. zweimal ausgefällt worden ist, mit A. und reinigt durch Umfällen aus abs. A. — Goldgelb schimmerndes groß blättriges Prod. ll. in Wasser. WINKLER (*Dissert.*, 38).

*Auf S. 995 ist vor c) einzufügen:*

b<sup>a</sup>) 5KCN, MoO<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O(?). — 1. Man verfährt nach b) [S. 994]. Die HCl-Lsg. wird beim Einengen nicht dichromatfarben [Z. 4 von Abschnitt b) auf S. 994], sondern tief braun. Die Verb. wird schnell abgesaugt und auf Thon getrocknet. — 2. Man versetzt die grüne alkoh. Lsg. von MoOCl<sub>3</sub> [vgl. bei MoO<sub>3</sub>, S. 1454] mit KOH und KCN. — Prächtigt rote, blautichige Kristalle. Verwittert an der Luft und wird blau. L. in W. mit blauer Farbe, unl. in A. — Gef. nach (1) 32.38% K, 16.57 u. 16.62 Mo, 20.50 u. 20.84 CN (ber. 32.60, 16.10, 21.70). B. KALISCHER (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwertigen W u. Mo, Dissert.*, Berlin 1902, 46).

e) K<sub>5</sub>Mo(OH)<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. — Zu S. 995, Z. 1 des letzten Absatzes. — Die Formel ist zu streichen. Der Text gehört zu Verb. a).

f) 4KCN, MoO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>.OH, H<sub>2</sub>O. — Zu S. 996, Z. 1 im Abschnitt f). — Ist vielleicht K<sub>4</sub>[Mo.O<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.OH.H<sub>2</sub>O.(CN)<sub>4</sub>] zu formulieren? ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN (*a. a. O.*, 175).  
Zu S. 996, Z. 13 von Abschnitt f). — Aus der blauen wss. Lsg. von b).

ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN.

D. *Molybdän, Kalium, Kohlenstoff und Schwefel.* d) K<sub>3</sub>Mo(SCN)<sub>6</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Gleich hier hinter ist auf S. 997 einzufügen. — Oder K<sub>3</sub>Mo(SCN)<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O, 4H<sub>2</sub>O nach J. MAAS u. J. SAND (*Ber.* 41, 1861, 3367; *C.-B.* 1908 II, 149, 1715). Dieselbe Formel hat die Verb. g) [S. 998]. MAAS u. SAND. [Vgl. a. S. 1487.]

Zu S. 997, hinter Z. 2 von Abschnitt d). — 2. Dargestellt wie g) [S. 998]. MAAS u. SAND. So auch erhalten von A. ROSENHEIM u. A. GARFUNKEL (*Ber.* 41, (1908) 2387).

Zu S. 997, Z. 3 im Abschnitt d). — Pseudohexagonal (rhombisch). a:c = 1:0.6720. Kurze Prismen von m{1010}, mit c{0001} und o{1011}. (1011):(0111) = 35°42'; (1011):(1010) = 52°11'1/2'; ebenfalls schon gemessen von STEINMETZ (*Z. Kryst.* 46, (1909) 378). Die pseudohexagonale Zwillingsstruktur läßt sich an Dünnschliffen parallel der Basis in zahlreichen, einander unter etwa 60° durchschneidenden Lamellen erkennen. Geometrisch ist an den nicht sehr gut ausgebildeten Kristallen eine Abweichung von hexagonaler Symmetrie nicht zu bemerken. C. BLASS (*Z. Kryst.* 48, (1911) 21). Isomer mit K<sub>3</sub>Cr(SCN)<sub>6</sub>, 4H<sub>2</sub>O. A. ROSENHEIM (*Ber.* 42, (1909) 2295).

Zu S. 997, Z. 7 v. u. — Hierher die Eigenschaften von g) [S. 998]. — Gibt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sämtliches H<sub>2</sub>O ab und wird dabei schwarz; nimmt an feuchter Luft unter erneuter Gelbfärbung das H<sub>2</sub>O wieder auf. Gibt mit TiNO<sub>3</sub> einen hellgelben amorphen schweren Nd. von Ti<sub>3</sub>Mo(SCN)<sub>6</sub>. Überschüssige sehr stark ammoniakalische AgNO<sub>3</sub>-Lsg. fällt zunächst ein braungelbes Ag-Salz, das nach kurzem Kochen sich unter Abscheidung von Ag zers. Die Menge des letzteren spricht für Mo<sup>III</sup>. ROSENHEIM u. GARFUNKEL.

Berechnet für		Berechnet für					
$K_3Mo(SCN)_6 \cdot 5H_2O$		$K_3Mo(SCN)_6 \cdot 4H_2O$					
VON	VON	VON	VON				
ROSENHEIM u. GARFUNKEL	MAAS u. SAND	ROSENHEIM u. GARFUNKEL	MAAS u. SAND	ROSENHEIM u. GARFUNKEL	MAAS u. SAND	MAAS u. SAND	
K	18.04	18.02	18.53	18.53	18.77		18.26
Mo	14.75	14.73	15.14	15.14	14.97	14.97	15.12
SCN	53.53	53.44	54.98	54.96	54.90		53.66
H <sub>2</sub> O	13.68		11.35		11.20		53.80
100.00		100.00					

Berechnet von		Berechnet von		MAAS u. SAND	
MAAS u. SAND		MAAS u. SAND		Gefunden	
für $K_3Mo(SCN)_6 \cdot 5H_2O$	$S$	für $K_3Mo(SCN)_6 \cdot 4H_2O$	$S$	29.78	29.69
	29.51		30.34		
N	12.91		13.26		
H <sub>2</sub> O	11.05		11.37		10.86

Auf Grund der Bestt. des K, SCN und N und im Vergleich mit dem  $NH_4$ -Salz und den Essigsäure-Verbb. der Reihe ist die Formel mit 5 Mol.  $H_2O$  anzunehmen. Die Präparate von ROSENHEIM u. GARFUNKEL sind wohl etwas feucht und KCl-haltig gewesen, die von CHILESOTTI haben wohl durch Aufnahme von A.-Mol. ein niedrigeres Mol.-Gew. erhalten, wodurch sich dessen zu hohe Werte für S erklären würden. MAAS u. SAND (*Ber.* 41, 3367; *C.-B.* 1908 II. 1715). Die Einwände gegen die Analyse sind hinfällig. Durch Trocknen über  $H_2SO_4$  während einiger Tage kann komplex gebundenes W. nicht ausgetrieben werden, zumal die trockne Verb. beim Stehen an der Luft sofort wieder in die frühere Form übergeht. Manche der von MAAS u. SAND gef. Werte für SCN sind wohl zu niedrig. Daß das Anion  $Mo(SCN)_6^{4-}$  vorliegt, ergibt die Analyse des Tl- und Na-Salzes. A. ROSENHEIM (*Ber.* 42, (1909) 151).

g)  $K_3Mo(OH)(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ . — Gleich hier hinter ist auf S. 998 einzufügen. — Da die Verb. 1 At. H mehr enthält, ist die Formel zu streichen. Darst. und Eigenschaften kommen zu Verb. d) [s. vorher].

## Molybdän und Rubidium.

I. Molybdän, Rubidium und Sauerstoff. A. *Rubidiummolybdate*. — Dieser Abschnitt auf S. 999 ist folgendermaßen zu ergänzen und einzuordnen:

a)  $Rb_2O, 18MoO_3$ . — Einmal statt b) erhalten. — Man setzt zu h.  $Rb_2MoO_4$ -Lsg. sofort sehr viel  $HNO_3$ , filtriert von einem sofort fallenden geringen Nd. ab und dampft das Filtrat stark ein. — Gelbe glänzende Nadelchen. H. HERSCHFINKEL (*Über Molybdate, Sulfomolybdate, Phosphor- u. Arsenmolybdate des Rb u. Cs, Dissert., Bern 1907*, 16); F. EPHRAIM u. H. HERSCHFINKEL (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 266).

b)  $Rb_2O, 13MoO_3, 4H_2O$ . — Man verfährt wie bei c), setzt aber die  $HNO_3$  in noch erheblich größerem Überschuf und gleichzeitig bei Siedhitze zu. Die Verb. fällt nur teilweise aus; eine weitere Menge wird beim Eindampfen der Mutterlauge erhalten. Bei erneutem Eindampfen krist. nur noch  $RbNO_3$ . — Mk. kleine Stäbchen. etwas gelblicher als c). Schm. bei Dunkelrotglut unter Sublimation von  $MoO_3$ . Die Schmelze erstarrt silberglänzend, strahlig. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 15); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 265).

a)	HERSCHFINKEL				b)	HERSCHFINKEL		
$Rb_2O$	186	6.70	6.86	6.78	$Rb_2O$	8.73	8.64	8.70
$18MoO_3$	2592	93.30	92.97	93.11	$MoO_3$	87.88	87.76	87.65
$Rb_2O, 18MoO_3$	2778	100.00	99.83	99.89	$H_2O$	3.99		
$Rb_2O, 13MoO_3, 4H_2O$ 100.00								

c)  $Rb_2O, 11MoO_3, 5\frac{1}{2}H_2O$ . — Man versetzt eine Lsg. von 1 Mol.  $Rb_2CO_3$  mit 2 Mol.  $MoO_3$ , filtriert von  $Rb_2O, 4MoO_3$  ab, setzt zum Filtrat  $HNO_3$ , D. 1.2, bis zur bleibenden Trübung, dann noch das Vierfache der schon verbrauchten

Menge und kocht den Nd. in der Mutterlauge. Nach Abscheidung der Verb. gibt die Mutterlauge noch sehr wenig stark gelbes Prod., das sehr reich an  $\text{MoO}_3$  ist. — Schwach gelbe mkr. Nadeln. — Gef. 9.64 (9.81)%  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 84.82 (84.90)  $\text{MoO}_3$  (ber. 9.95, 84.76). HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 14); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

d)  $\text{Rb}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$ . *Rubidiumtetramolybdat*. a) *Wasserfrei*. — Man versetzt in ber. Mengen umkristallisiertes Rubidiumparamolybdat mit  $\text{HCl}$ , dampft die Lsg., die zunächst sauer ist, dann alkal. wird, auf dem Wasserbade ein, läßt erkalten, wäscht und trocknet durch Durchsaugen von Luft, dann im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator. — Weiße glänzende Schüppchen. Schm. beim Erhitzen zu einer gelben klaren Fl. ohne bemerkenswerte Verflüchtigung von  $\text{MoO}_3$ . Die Schmelze erstarrt weiß mattglänzend kristallinisch. Wl. in k. W., ll. in heißem. — Gef. 75.30 u. 75.72%  $\text{MoO}_3$  (ber. 75.55). WEMPE (*Dissert.*, 44).

β) *Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Eine sd. Lsg. von  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  vermag, wie die von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , ein zweites Mol.  $\text{MoO}_3$  nicht vollständig aufzunehmen, entgegen  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . — Man kocht die Lsg. von 1 Mol.  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  mit 1 Mol.  $\text{MoO}_3$ , den aus der anfangs vorhandenen milchigen Trübung entstehenden kristallinischen Nd. nach Zusatz des gleichen Vol. W. zu der Suspension noch einige Zeit, trennt den Nd. durch Schlämmen (leicht und sicher) von rückständigem  $\text{MoO}_3$ , filtriert ab und trocknet. — Mkr. kleine Nadeln. So gut wie unl. in W., sl. bei Zusatz von  $\text{NH}_3$ . — Gef. 24.22 (24.31)%  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 74.73 (74.58)  $\text{MoO}_3$ , 1.10 (1.12)  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 100.05 (100.01) (ber. 24.12, 74.70, 1.18). HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 17); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 266).

γ) *Mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie  $\text{Rb}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ , doch mit einem Überschuß von (etwa 5 Tropfen)  $\text{HNO}_3$ . Reichlicher Nd. Aus der Mutterlauge beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch weitere Abscheidung der Verb.; beim Eindampfen Paramolybdat. — Schneeweiß. Verliert beim Glühen  $\text{MoO}_3$ . Unl. in Wasser. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 13); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 264).

β)	HERSCHFINKEL		γ)	HERSCHFINKEL		
$\text{Rb}_2\text{O}$	24.12	24.22 24.31	$\text{Rb}_2\text{O}$	23.05	23.35 23.28	
$\text{MoO}_3$	74.70	74.73 74.58	$\text{MoO}_3$	71.38	71.01 71.11	
$\text{H}_2\text{O}$	1.18	1.10 1.12	$\text{H}_2\text{O}$	5.57		
$\text{Rb}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.05 100.01	$\text{Rb}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100.00		

δ) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Die durch Kochen von  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit überschüssigem  $\text{MoO}_3$  und W. erhaltene und filtrierte Lsg. wird schnell verdunstet, indem man ganz dünn auf eine Glasplatte aufträgt und sie einem Luftzug aussetzt. — Weißes amorphes Pulver. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Läuft an der Luft leicht etwas bläulich an. Wird beim Erhitzen dunkelgrün und schm. bei Rotglut zu einer braunen Fl. unter Verflüchtigung von  $\text{MoO}_3$ -Dämpfen. Erstarrt grün und strahlig-kristallinisch. Zll. in k. W., sl. in h. Die Lsg. gibt mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  rotbraune Färbung. — Gef. 22.34%  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 68.85 und 69.52  $\text{MoO}_3$ , 8.27  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 22.39, 68.99, 8.62). WEMPE (*Dissert.*, 48).

e)  $\text{Rb}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . *Saures Rubidiumtetramolybdat*. — Man erhitzt die sd. Lsg. von überschüssigem  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit h.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$ -Lsg., läßt stehen, saugt die schnell und reichlich entstehenden Kristalle ab, wäscht mit k. W. und saugt trockne Luft durch. — Feine strahlig angeordnete Nadeln, u. Mk. Prismen, glasglänzend und durchsichtig, wahrscheinlich monoklin. Im gut verkorkten Glase unzers. haltbar. Verwittert an der Luft langsam. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei etwa  $120^\circ$ . Wl. in k. W., ll. in h. W. mit geringer Trübung. Unzers. umkristallisierbar. Die Lsg. wird durch  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

rotbraun. — Gef. 82.47 (82.29)%  $\text{MoO}_3$ , 5.67 (5.05, 5.57)  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 82.41, 5.10). G. WEMPE (*Beiträge z. Kenntnis d. Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochsch.] 1911, 45).

f)  $2\text{Rb}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt die Lsg. nach d,  $\delta$ ) einige Zeit in der Kristallisationsschale stehen. — Glasglänzende, in der Mutterlauge das Licht brechende Kristalle, wahrscheinlich triklin. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert an der Luft allmählich. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die schwarz glänzend und strahlig-kristallinisch erstarrt. Swl. in k. W., sl. in h. zu einer klaren Fl. Die Lsg. gibt keine Färbung mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . — Gef. 25.38 u. 25.34 (23.52?)%  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 67.63, 67.54 u. 67.79  $\text{MoO}_3$ , 6.91 u. 6.92  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 24.71, 68.49, 6.80). WEMPE (*Dissert.*, 49).

g)  $3\text{Rb}_2\text{O}, 10\text{MoO}_3$  [?]. — S. unter h,  $\alpha$ ).

h)  $\text{Rb}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . *Rubidiumtrimolybdat*.  $\alpha$ ) *Mit unbestimmtem Wassergehalt*. — Beim Schütteln von  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  in wss. Lsg. mit der äquimolekularen Menge  $\text{MoO}_3$  bilden sich zunächst mkr. tetragonale Pyramiden mit Basisflächen, die nicht rein erhalten werden konnten. Bei fortgesetztem Schütteln verschwindet das überschüssige  $\text{MoO}_3$  und die Kristalle verwandeln sich in eine weiße sehr voluminöse wollige M., die aus haarfeinen Nadelchen besteht, von der Zus.  $3\text{Rb}_2\text{O}, 10\text{MoO}_3$ . Da aber unter der Lupe noch Verunreinigungen von  $\text{MoO}_3$  zu erkennen sind, liegt in Wirklichkeit wahrscheinlich  $\text{Rb}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$  vor. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 25); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 268).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Hierher Abschnitt I, A, a) von S. 999.

$\gamma$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Durch Verdunsten der auf eine Glasplatte getropften Lsg. nach d,  $\delta$ ) bei Sommer-Temp. — Weiß kristallinisch. Wird beim Erhitzen grau und schm. unter Abgabe von  $\text{MoO}_3$ -Dämpfen zu einer braunen Fl., die beim Erkalten strahlig-kristallinisch mit brauner metallglänzender Farbe erstarrt. Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  braune Färbung. — Gef. 63.37 u. 63.22%  $\text{MoO}_3$ , 6.18, 5.80 u. 5.84  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 65.52, 6.14). WEMPE (*Dissert.*, 47).

$\delta$ ) *Mit  $6\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus der Mutterlauge von i) bei mehrtägigem Stehen im Exsikkator. Man saugt ab. — Zu kleinen käsigen Klumpen zusammengeballte Nadeln von großer Ähnlichkeit mit Kaliumtrimolybdat. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 24); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 269).

i)  $3\text{Rb}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Oder vielleicht:  $5\text{Rb}_2\text{O}, 13\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst das Paramolybdat in möglichst wenig h. W. und läßt erkalten. — Weiße Kristalle von ähnlichem Aussehen wie das Paramolybdat. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 23); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 269).

h, $\delta$ )		HERSCHFINKEL		i)	HERSCHFINKEL	
$\text{Rb}_2\text{O}$	25.30	25.12	25.01	$\text{Rb}_2\text{O}$	30.69	38.86 31.60
$\text{MoO}_3$	58.78	58.51	58.67	$\text{MoO}_3$	63.36	63.12 63.16
$\text{H}_2\text{O}$	15.92	16.37	16.32	$\text{H}_2\text{O}$	5.95	6.12 6.20

$\text{Rb}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  100.00 100.00 100.00  $3\text{Rb}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  100.00 100.00 100.96

k)  $3\text{Rb}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . Oder  $5\text{Rb}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, y\text{H}_2\text{O}$ . *Rubidiumparamolybdat*.  $\alpha$ ) *Allgemeines*. — Nach der Umsetzung mit  $\text{BaCl}_2$  [s. unter Mo und Ba (S. 1521)] ist die Formel  $5\text{Rb}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, y\text{H}_2\text{O}$  vorzuziehen. WEMPE (*Dissert.*, 44). Die Analysenzahlen unter  $\gamma$ ) liegen näher der Formel  $3\text{Rb}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 20); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 267).

$\beta$ ) *Wasserfrei*. — Aus  $\gamma$ ) bei  $180^\circ$ . HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 21); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL. — Schm. unter Rotglut zu einer nicht homogen aussehenden, teils braunen, teils gelben Fl., die bei weiterem Erhitzen ganz hellgelb und homogen wird und beim Erkalten zu langen dünnen weißen Nadeln erstarrt. HERSCHFINKEL; EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

γ)  $x = 4 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ . — Es folgt S. 999, Z. 1 bis 3 von I, A, b), dann: — Das sauer reagierende Filtrat von d, β) wird so weit eingedampft, daß sich beim Erkalten Kristalle auszuschcheiden beginnen. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 19); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 267).

Nun folgt S. 999, Z. 3 bis 6 von I, A, b), dann: — Teils große Säulen von rhombischem Habitus mit einer Abstumpfung an den Endflächen, teils kleine dünne rhombische Blättchen. Verliert bei 120° die Hälfte, bei 180° sämtliches Kristallwasser. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 21); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

Nun folgt S. 999, Z. 6 bis zu Ende von Abschnitt I, A, b), dann:

	Berechnet für		HERSCHFINKEL			
	3Rb <sub>2</sub> O,7MoO <sub>3</sub>	5Rb <sub>2</sub> O,12MoO <sub>3</sub>	große Kristalle		kleine Kristalle	
Rb <sub>2</sub> O	4H <sub>2</sub> O	5H <sub>2</sub> O	34.20	34.01	34.25	34.12
MoO <sub>3</sub>	34.06	33.41	61.61	61.82	61.28	61.47
H <sub>2</sub> O	61.53	62.07	4.50	4.43		
	4.41	4.52				
	100.00	100.00	100.00	100.00		

δ)  $x = 4^{2/3} \text{ Mol. H}_2\text{O}$ . — Nach der Darst. unter b) [S. 999] im Ag-Tiegel leicht flüssige gelbe Schmelze, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. 100 ccm wss. Lsg. enthalten bei 24° 1.941 g. — Gef. 60.49 u. 60.48% MoO<sub>3</sub>, 4.89 H<sub>2</sub>O (ber. 61.00, 5.08). WEMPE (*Dissert.*, 42).

l) Rb<sub>2</sub>O,2MoO<sub>3</sub>,2H<sub>2</sub>O. *Rubidiumdimolybdat*. — Beachtenswert ist die Existenz bei Ggw. von W. zum Unterschiede von Kaliumdimolybdat. — Man versetzt eine Lsg. von 1 Mol. Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 2 Mol. MoO<sub>3</sub>, filtriert vom Tetramolybdat ab, setzt zum Filtrat tropfenweise HNO<sub>3</sub> (D. 1.20) bis zur bleibenden Trübung und engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Mißlingt zuweilen infolge B. von Paramolybdat. — Anscheinend monokline Prismen, die teilweise bis zur Gestalt rhombenförmiger Blättchen verzerrt sind. Verliert bei 120° 3% (für 1 Mol. ber. 3.53), beim weiteren Erhitzen auf etwa 180° nicht wesentlich H<sub>2</sub>O, den Rest erst bei höherer Temp. (vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme). Ll. in Wasser. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 11); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 264).

	HERSCHFINKEL			
	Rb <sub>2</sub> O	186	36.47	36.50
2MoO <sub>3</sub>	288	56.48	56.31	56.22
2H <sub>2</sub> O	36	7.06	6.95	6.97
Rb <sub>2</sub> O,2MoO <sub>3</sub> ,2H <sub>2</sub> O	510	100.01	99.76	99.87

Die Darst. durch Absättigen von Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit MoO<sub>3</sub> in der Hitze gelingt nicht, weil die Lsg. sich unter Abscheidung von Tetramolybdat zers. K. Lsgg. reagieren ohne weiteres nicht, geben bei längerem Schütteln Trimolybdat [s. oben]. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 25); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 268). — WEMPE (*Dissert.*, 46) will eine Verb. [Rb<sub>2</sub>O,MoO<sub>3</sub>], [Rb<sub>2</sub>O,3MoO<sub>3</sub>], 5H<sub>2</sub>O, also Rb<sub>2</sub>O,2MoO<sub>3</sub>, 2 1/2 H<sub>2</sub>O erhalten haben. Seine Analysenzahlen ergeben aber die Formel 2Rb<sub>2</sub>O,3MoO<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O. [S. Verb. m.] PETERS.

m) 2Rb<sub>2</sub>O,3MoO<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O. — [Vgl. unter l).] — Man tropft die Lsg. nach d, δ) auf eine Glasplatte, die über freier Flamme auf 30° bis 35° erhitzt wird. — Weiße kleine durchsichtige Kristalle, teils in Bündeln zusammengewachsen; sehen u. Mk. wie die des Ammoniumtetramolybdats aus. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die mattweiß und krist. erstarrt. Zerfällt bei Berührung mit W. zu einem weißen Kristallmehl. Wl. in k., ll. in h. W. — Gef. 40.64% Rb<sub>2</sub>O, 50.91, 50.85, 49.85 MoO<sub>3</sub>, 8.77, 8.90, 8.62 H<sub>2</sub>O. WEMPE (*Dissert.*, 46). [Die von WEMPE ber. Zahlen 40.83% Rb<sub>2</sub>O, 50.52 MoO<sub>3</sub>, 8.65 H<sub>2</sub>O stimmen nur annähernd auf obige Formel, gar nicht auf die von ihm [vgl. unter l)] angegebene.]

n) 5Rb<sub>2</sub>O,7MoO<sub>3</sub>,14H<sub>2</sub>O(?) — Entsteht wohl durch Verkettung mehrerer Molybdate. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 62). Vielleicht isomorphe Mischung oder feste Lsg. EPHRAIM u.

HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 268). — Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge von Rubidiumparamolybdat als zweiter Anschuß. — Äußerst ähnlich o). HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 22); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

o)  $4\text{Rb}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$  (?) — Nach n) erster Anschuß. — Schneeweiße mkr. Nadelchen. — Im übrigen gilt dasselbe wie für n). HERSCHFINKEL; EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

n)	EPHRAIM u. HERSCHFINKEL		o)	EPHRAIM u. HERSCHFINKEL		
$\text{Rb}_2\text{O}$	42.47	42.48 42.31	$\text{Rb}_2\text{O}$	44.28	44.20 44.31	
$\text{MoO}_3$	46.03	45.77 45.86	$\text{MoO}_3$	42.86	42.68 42.79	
$\text{H}_2\text{O}$	11.50		$\text{H}_2\text{O}$	12.86	13.12 12.99	
$5\text{Rb}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3,$ $14\text{H}_2\text{O}$	100.00		$4\text{Rb}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3,$ $12\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00 100.00	

[Das  $\text{H}_2\text{O}$  bei o) wohl ber.]

p)  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ . *Normales Rubidiummolybdat*. a) *Wassersfrei*. — Es folgt Abschnitt I. A. c) von S. 999, dann das folgende:

β) *Mit zweifelhaftem Wassergehalt*. — Beim Verdunsten einer Lsg. von 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  in 2.1 Mol.  $\text{RbOH}$  auf dem Wasserbade in schlecht ausgebildeten, sehr hygroskopischen, mit Nadelchen verunreinigten Blättchen, nach dem Umkristallisieren aus ganz wenig w. W., Zerfließen an der Luft und Verrühren der M. in ganz dünner Schicht mit abs. A. in schneeweißen erheblich weniger hygroskopischen Krusten. — Gef. 52.69 u. 52.54%,  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 41.07 u. 41.09  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 0.282 : 0.285 = 1 : 1$ . Die im Durchschnitt an 100 fehlenden 6.3% sind zum großen Teil hygroskopisch adsorbiert. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 9); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 263).

II. Molybdän, Rubidium und Schwefel. — Gleich hier hinter füge auf S. 1000 ein:

A. *Rubidiumsulfomolybdate*. a)  $5\text{Rb}_2\text{S}, 6\text{MoS}_2$ . — Man leitet in  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ -Lsg. (durch Eintragen der ber. Menge  $\text{MoO}_3$  in  $\text{RbOH}$ -Lsg.), die auf 150 ccm W. etwa 4 g  $\text{Rb}_2\text{O}$  enthält,  $\text{H}_2\text{S}$ , bis die anfangs gelbe, dann immer dunkler werdende Farbe intensiv rot geworden ist, befreit durch einen Luftstrom von überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehrere Tage stehen. Nimmt man von vornherein nur 100 ccm W., so entsteht die Verb. nach längerem Einleiten des  $\text{H}_2\text{S}$  direkt, aber untermeigt mit einer nicht unwesentlichen Menge gelber Nadeln. Erwärmt man nun auf  $40^\circ$  bis  $50^\circ$ , so lösen sich die rote und die gelbe Verb. und aus der Lsg. scheidet sich über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die rote ab. Diese Methode ist weniger empfehlenswert. — Rote nadelartige Kristalle. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 56).

b)  $3\text{Rb}_2\text{S}, 8\text{MoS}_2, 30\text{H}_2\text{O}$ . — Man setzt zu der Sulfomolybdat-Lsg. unter a) Essigsäure, bis sie gegen Lackmus neutral oder ganz schwach sauer reagiert. Aus der Mutterlauge kristallisieren je nach Art des Eindampfens reine oder O enthaltende Sulfosalze in unbedeutender Menge. — Braunschwarzer flockiger Nd. Swl. in W., ll. bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe, die beim Stehen an der Luft durch Oxydation gelb wird. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 60).

a)	HERSCHFINKEL		b)	HERSCHFINKEL	
Rb	43.25	43.72 43.50	Rb	19.02	18.84 18.98
Mo	29.14	28.88 29.12	Mo	28.64	29.10 28.92
S	27.61	27.32 27.18	S	32.21	31.76 31.94
			$\text{H}_2\text{O}$	20.13	

$5\text{Rb}_2\text{S}, 6\text{MoS}_2$  100.00       $3\text{Rb}_2\text{S}, 8\text{MoS}_2, 30\text{H}_2\text{O}$  100.00

Im Original ist für Rb und Mo unter a) 43.65 und 29.34 ber., sodaß die Summe 100.60 ergibt.

B. *Rubidiummolybdänsulfid*. — Nun folgt Abschnitt II. von S. 1000.

An den Schluß von S. 1001 ist anzufügen:

IV. Molybdän, Rubidium und Phosphor. *Rubidiumphosphormolybdate*.

a)  $7\text{Rb}_2\text{O}, 22\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Man trägt in eine Lsg. von 1 Mol.  $\text{Rb}_3\text{PO}_4$

(aus 30 ccm  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -Lsg., die 5.5 g  $\text{Rb}_2\text{O}$  in 1 l enthält, und 12 ccm 3.3%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg.) allmählich  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{MoO}_3$  ein, das sich zuerst glatt, zum Schluß sehr langsam löst, kocht mit dem grünlichen, mit weißen und intensiv gelben Teilen verunreinigten Prod., das sich auszuschcheiden beginnt, ehe die letzten Anteile  $\text{MoO}_3$  gelöst sind, unter Ersatz des verdampfenden W. noch eine Stunde, schlämmt den grünlichen Körper von zurückbleibenden gelben (die weißen sind verschwunden) sehr schweren Teilchen ab, filtriert und trocknet auf Thon. Die Mutterlauge gibt verschiedenartige nicht einheitliche Prodd. — Grünliche (wohl infolge sehr geringer Reduktion der eigentlich gelben Verb.) mkr. Stäbchen. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 34); F. EPHRAIM u. H. HERSCHFINKEL (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 237).

b)  $3\text{Rb}_2\text{O}, 20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt zu einer Lsg. von 19.4 g  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  in 200 ccm W. (aus 200 ccm  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -Lsg. mit 10.94 g  $\text{Rb}_2\text{O}$  und 8.46 g  $\text{MoO}_3$  in kleinen Anteilen) eine solche von 0.845 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 25 ccm W., tropft 50 ccm  $\text{HNO}_3$ , D. 1.20, hinzu, filtriert den sofort entstehenden Nd., nachdem er sich gesetzt hat, wäscht mit  $\text{HNO}_3$  enthaltendem W. und preßt auf Thon ab. Aus der Lsg. wird sämtliches Mo entfernt. — Leuchtend gelb mit unwesentlichem Stich ins Grüne, ohne besondere Kristallform. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 37); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 238).

a)		HERSCHFINKEL		b)		HERSCHFINKEL	
$\text{Rb}_2\text{O}$	26.88	26.95	26.81	$\text{Rb}_2\text{O}$	14.70	15.11	15.03
$\text{MoO}_3$	65.60	65.51	65.68	$\text{MoO}_3$	75.86	75.54	75.65
$\text{P}_2\text{O}_5$	2.98	3.05	2.92	$\text{P}_2\text{O}_5$	3.74	3.68	3.74
$\text{H}_2\text{O}$	4.54			$\text{H}_2\text{O}$	5.70		
$7\text{Rb}_2\text{O}, 22\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$				$3\text{Rb}_2\text{O}, 20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$			
100.00				100.00			

Die Formel  $6\text{Rb}_2\text{O}, 20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 11\text{H}_2\text{O}$ , die für a) auch in Betracht gezogen werden könnte, verlangt 25.8%  $\text{Rb}_2\text{O}$  und 66.4%  $\text{MoO}_3$ . EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 238).

c)  $6\text{Rb}_2\text{O}, 18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt die in der Siedhitze in W. suspendierte Verb. b) mit  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -Lsg., bis unter Entw. von  $\text{CO}_2$  die Farbe völlig weiß geworden ist, filtriert, preßt auf Thon ab und trocknet. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 38); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

	HERSCHFINKEL	
$\text{Rb}_2\text{O}$	27.69	27.80 27.64
$\text{MoO}_3$	64.32	63.88 64.11
$\text{P}_2\text{O}_5$	3.52	3.62 3.59
$\text{H}_2\text{O}$	4.47	
$6\text{Rb}_2\text{O}, 18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O}$ 100.00		

d)  $3\text{Rb}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  (?) — Kann aus den ber. Mengen der Bestandteile [vgl. Verb. a)] nicht erhalten werden. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 36).

e)  $5\text{Rb}_2\text{O}, 9\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 13\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt eine Lsg. von 1 Mol.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (200 ccm mit 10.94 g  $\text{Rb}_2\text{O}$ ) mit der verd. Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , kocht mit 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  so lange, bis fast völlige Lsg. eingetreten ist, filtriert die intensiv gelbe Fl. von einer blauen Trübung ab, dampft auf die Hälfte des Vol. ein und läßt einige Stunden stehen. Wird die Mutterlauge bis auf die Hälfte eingedampft, so scheidet sich neben e) die Verb. f) ab. — Rein weiße glänzende, bis fast 1 cm große Kristalle in der Form von Schneekristallen. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 39); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 239).

f)  $7\text{Rb}_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5, 15\text{H}_2\text{O}$ . — Man dampft die Mutterlauge von e) auf die Hälfte ein, filtriert und dampft noch weiter ein. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 41); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 240).

e)			f)		
	HERSCHFINKEL			HERSCHFINKEL	
Rb <sub>2</sub> O	33.89	33.60	Rb <sub>2</sub> O	38.67	38.53
MoO <sub>3</sub>	47.23	47.62	MoO <sub>3</sub>	41.10	41.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.34	10.41	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12.30	12.38
H <sub>2</sub> O	8.53	10.28	H <sub>2</sub> O	7.92	12.24
<hr/>			<hr/>		
5Rb <sub>2</sub> O, 9MoO <sub>3</sub> , 2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 13H <sub>2</sub> O	99.99		7Rb <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>3</sub> , 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 15H <sub>2</sub> O	99.99	

V. Molybdän, Rubidium und Kohlenstoff. — A. *Rubidium-dioxy-tetracyanomolybdat*. 4RbCN, MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. — Entsteht in Lsg., wenn man RbCN (dargestellt durch Sättigen einer Mischung von RbCl und frisch bereitetem feuchten Ag<sub>2</sub>O mit HCN-Gas unter Eiskühlung) wie bei der Darst. des entsprechenden Kaliumsalzes [S. 1496] behandelt. Die Verb. läßt sich auch bei langsamem Eindampfen nicht aus der Lsg. ausscheiden. WINKLER (*Dissert.*, 34).

B. *Rubidiumphosphorkarbonat* (?). — Setzt man P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (12 ccm 3,3%ige Lsg.) zu Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (30 ccm mit 55 g Rb<sub>2</sub>O in 1 l), so tritt schwache Entw. von CO<sub>2</sub> erst beim Erwärmen ein. Ob dies auf der B. von Rubidiumphosphorkarbonat beruht, sei dahingestellt. HERSCHEFINKEL (*Dissert.*, 35).

### Molybdän und Cäsium.

I. Molybdän, Cäsium und Sauerstoff. A. *Cäsiummolybdate*. — Diesen Abschnitt auf S. 1002 lies folgendermaßen:

a) Cs<sub>2</sub>O, 16MoO<sub>3</sub>, 8H<sub>2</sub>O. — Aus Cs<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O durch andauerndes Kochen mit HNO<sub>3</sub>, D. 1.20. Man filtriert ab, wäscht mit HNO<sub>3</sub> enthaltendem W. und trocknet auf Thon. Die Mutterlauge scheidet bei weiterem Kochen nichts mehr aus. — Gelb. Amorph. H. HERSCHEFINKEL (*Über Molybdate, Sulfomolybdate, Phosphor- u. Arsenmolybdate des Rb und Cs, Dissert., Bern 1907*); F. EPHRAIM u. H. HERSCHEFINKEL (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 271).

b) Cs<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man verfährt wie bei Rb<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>, 1/2H<sub>2</sub>O [S. 1500]. Das erste Mol. MoO<sub>3</sub> wird sehr leicht, das zweite nicht vollständig gelöst. Nach 1/2-stündigem Kochen wird das unveränderte MoO<sub>3</sub> abgeschlämmt (leicht). Man preßt auf Thon ab und trocknet an der Luft. Die durch Reduktion etwas blau gefärbte Mutterlauge liefert [s. weiter unten] beim Eindampfen zunächst 2Cs<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O, dann durch dessen Zers. Cs<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. — Weiß, ohne Kristallform. HERSCHEFINKEL (*Dissert.*, 28); EPHRAIM u. HERSCHEFINKEL (*a. a. O.*, 270).

a)		HERSCHEFINKEL		b, α)		HERSCHEFINKEL		
Cs <sub>2</sub> O	281	10.29	10.25	10.14	Cs <sub>2</sub> O	26.63	26.19	
16MoO <sub>3</sub>	2304	84.43	84.51	84.37	MoO <sub>3</sub>	68.25	68.21	
8H <sub>2</sub> O	144	5.28			H <sub>2</sub> O	5.12	68.30	
<hr/>				<hr/>				
Cs <sub>2</sub> O, 16MoO <sub>3</sub> , 8H <sub>2</sub> O 2729				100.00	Cs <sub>2</sub> O, 5MoO <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O 100.00			

β) *Mit 3 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Nur einmal erhalten. — Man schm. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit überschüssigem MoO<sub>3</sub> zusammen und zieht die Schmelze mit h. W. aus. — Weißgelbe glänzende kleine Kristalle; Form unbestimmt. Schm. beim Erhitzen in einer braungelben Fl. unter teilweiser Abgabe von MoO<sub>3</sub>-Dämpfen. Swl. in k., ll. in h. W. klar. — Gef. 66.25 u. 65.92% MoO<sub>3</sub>, 5.63 u. 5.26 H<sub>2</sub>O. [Angabe der ber. Zahlen fehlt im Original.] G. WEMPE (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., München [Techn. Hochschule] 1911*, 53).

c) Cs<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>. *Cäsiumtetramolybdat*. — Hierher Abschnitt I, A, b) von S. 1002 mit den Verb. a) und β), dann:

γ) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man kocht Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit überschüssigem MoO<sub>3</sub> und W. und tropft die filtrierte klare Lsg. auf eine Glasplatte, die man

einem w. Luftzug aussetzt. — Teils amorph, teils feine Nadeln. Wird beim Erhitzen zunächst grau (bei 120° wasserfrei) und schm. bei Rotglut unter Verflüchtigung von MoO<sub>3</sub>-Dämpfen zu einer tief gelben Fl., die gelblich kristallinisch erstarrt. Ll. in k. und h. W. Die Lsg. gibt mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> Braunfärbung, die bald grün und trübe wird; allmählich setzt sich ein gelber Nd. ab. — Gef. 62.56 u. 62.84% MoO<sub>3</sub>, 5.98 H<sub>2</sub>O (ber. 63.15, 5.92). WEMPE (*Dissert.*, 50).

δ) Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man schmilzt ber. Mengen von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> im bedeckten Pt-Tiegel zusammen, bringt die durch mehrmalige Behandlung mit h. W. erhaltene gelbe Lsg. der Schmelze, die beim Erkalten weiß und kristallinisch erstarrt, in den Vakuumexsikkator, engt ein, saugt ab, deckt mehrmals mit A., trocknet durch Durchsaugen von Luft und bewahrt im Exsikkator neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf. — Beim Erhitzen wie γ). Ll. in k. und h. W. — Gef. 61.71% MoO<sub>3</sub>, 9.27 H<sub>2</sub>O (ber. 61.23, 9.50). WEMPE (*Dissert.*, 51).

d) 3Cs<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O(?). — Wahrscheinlich identisch mit e), doch ist auch die Existenz dieser Verb. nicht unmöglich. — Durch längeres Kochen von 2 Mol. CsOH mit 4 Mol. MoO<sub>3</sub> und Abschlämmen des überschüssigen MoO<sub>3</sub>. — Graugelblich. Ist nicht wollig, wie K- und Rb-Trimolybdat. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 26); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 271).

e) Cs<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. Cäsiumtrimolybdat. — Vgl. Verb. d). — Man dampft die Mutterlauge von b, α) bis auf einen kleinen Rest ein, wobei sich f) zers., saugt ab und preßt auf Thon ab. — Weiß. Amorph. Ist nicht, wie K- und Rb-Trimolybdat, wollig. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 30); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 270).

d)	HERSCHFINKEL			e)	HERSCHFINKEL		
Cs <sub>2</sub> O	36.07	36.51	36.30	Cs <sub>2</sub> O	281	38.44	38.59 38.50
MoO <sub>3</sub>	61.62	61.18	61.05	MoO <sub>3</sub>	432	59.10	58.61 58.80
H <sub>2</sub> O	2.31			H <sub>2</sub> O	18	2.46	
3Cs <sub>2</sub> O, 10MoO <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	100.00			Cs <sub>2</sub> O, 3MoO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	731	100.00	

f) Cäsiumparamolybdat. α) Von unbestimmter Zusammensetzung. — Hierher Abschnitt I, A, a) von S. 1002 mit folgender Ergänzung. — Durch Eindampfen der etwas blau gefärbten Mutterlauge von b, α) auf ein sehr kleines Vol., noch heißes Filtrieren von geringen Verunreinigungen und Erkaltenlassen erhält man sehr wenige gut ausgebildete rhombische Prismen, die wahrscheinlich f) sind. Beim Vers., größere Mengen zu erhalten, entstand g). [Vgl. a. die Analyse von Verb. g).] HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 29 u. 31); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 270).

β) 5Cs<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>, 11H<sub>2</sub>O. — Man läßt die Lsg. nach c, γ) in der Kristallisationsschale verdunsten. — Weiße durchsichtige glasglänzende lichtbrechende Kristalle, ähnlich denen des Ammoniumtetramolybdates, wahrscheinlich triklin. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert an der Luft allmählich. Wird beim Erhitzen weiß und undurchsichtig unter Abgabe von H<sub>2</sub>O (vollständig bei etwa 150°), schm. bei Rotglut unter Abgabe von MoO<sub>3</sub>-Dämpfen zu einer braunen Fl., die weiß und strahlig-kristallinisch erstarrt. Ll. in W. zu einer klaren Fl., die mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> eine grüne Färbung gibt. — Gef. 42.35% Cs<sub>2</sub>O, 52.31, 51.24, 50.18 MoO<sub>3</sub>, 5.90 H<sub>2</sub>O (ber. 42.28, 51.79, 5.95). WEMPE (*Dissert.*, 51).

g) 2Cs<sub>2</sub>O, 5MoO<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — Aus der Mutterlauge von b) bei sehr vorsichtigem Eindampfen und unter Lösen von etwas ausfallendem Trimolybdat beim Erkalten. — Rhombische Prismen. — Gef. 40.82 u. 40.65% Cs<sub>2</sub>O, 52.55 u. 52.43 MoO<sub>3</sub> (ber. 40.96, 52.48). — Die Formel 3Cs<sub>2</sub>O, 7MoO<sub>3</sub>, 7H<sub>2</sub>O würde 42.64% Cs<sub>2</sub>O, 50.99% MoO<sub>3</sub> und 6.37% H<sub>2</sub>O erfordern. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 31); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 271).

h)  $\text{Cs}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, 2.25\text{H}_2\text{O}$  (?). — Gemenge von  $\text{Cs}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  (?). — Man kocht  $5\text{Cs}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, 11\text{H}_2\text{O}$  mit einem Überschuß von  $\text{MoO}_3$  und W. und tropft die Lsg. auf eine Glasplatte. — Glasglänzende Kristallhaut, u. Mk. vollkommen gleichartig. Die Lsg. gibt mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  Braunfärbung, sodaß die Verb. ein Trimolybdat enthält. — Gef. 51.17 u. 51.23  $\text{MoO}_3$ , 6.50  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 47.18, 6.63). WEMPE (*Dissert.*, 52).

**II. Molybdän, Cäsium und Schwefel.** — Diesen Abschnitt auf S. 1002 unterteile in „A. Cäsiumsulfomolybdate“ und „B. Cäsiummolybdänsulfit“ und lies dann zunächst:

A. *Cäsiumsulfomolybdate.* a)  $\text{Cs}_2\text{MoS}_4$ . — Mit dem weiteren Text von S. 1002.

b)  $\text{Cs}_2\text{S}, 3\text{MoS}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. und Eigenschaften analog  $3\text{Rb}_2\text{S}, 8\text{MoS}_3, 30\text{H}_2\text{O}$ . Farbe etwas dunkler. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 61).

c)  $3\text{Cs}_2\text{S}, 5\text{MoS}_4$ . — Vielleicht sind auch 3 At. S an  $\text{Cs}_2\text{S}$  gebunden, sodaß eine Verb. des  $\text{MoS}_3$  vorliegt. — Man sättigt  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ -Lsg., die so verd. ist, daß sie beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  eben getrübt wird, mit  $\text{H}_2\text{S}$ , filtriert die rote Fl. durch ein dichtes Filter, verdunstet vorsichtig bei  $50^\circ$ , saugt ab und trocknet auf Thon. Wird die klare rote Fl. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gestellt, so krist. rote Nadeln, die zuweilen anfangs nicht einheitlich sind. Wegen der geringen Menge waren sie nicht zu analysieren. Bei  $50^\circ$  [s. oben] zers. sie sich. Die Mutterlauge von c) liefert beim Eindampfen einen flockigen mikrokristallinen Nd., daneben deutliche, zuweilen stark goldglänzende Kristalle. Sie gibt mit  $\text{CsOH}$  einen gelben flockigen Nd., der bei gelindem Erwärmen dunkel, fast schwarz, beim Abkühlen wieder gelb wird, und sich bei starkem Erhitzen löst. — Ziegelrote Flocken, u. Mk. Kristalle. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 58).

	HERSCHFINKEL					HERSCHFINKEL			
b)					c)				
Cs	23.92	23.92	23.70		Cs	39.17	39.50	39.32	
Mo	26.40	26.60	26.90		Mo	24.01	23.87	24.13	
S	38.13		38.04	37.82	S	36.82		36.72	36.52
$\text{H}_2\text{O}$	11.55								
$\text{Cs}_2\text{S}, 3\text{MoS}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	100.00				$3\text{Cs}_2\text{S}, 5\text{MoS}_4$	100.00			

d)  $\text{CsMoS}_6$ . — Nun folgt Abschnitt II, B. von S. 1002 und dann:

B. *Cäsiummolybdänsulfit.* — Mit dem Text von S. 1002 im Abschnitt II, C.

*Auf S. 1004 ist vor „Molybdän und Lithium“ einzufügen:*

**IV. Molybdän, Cäsium und Phosphor.** *Cäsiumphosphormolybdate.* a)  $3\text{Cs}_2\text{O}, 21\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$  (?). — Statt dieser Verb. wurde b) [s. die Analyse auf S. 1508] erhalten. — Ber. 20.70%  $\text{Cs}_2\text{O}$ , 74.26  $\text{MoO}_3$ , 3.48  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1.56  $\text{H}_2\text{O}$ . HERSCHFINKEL; EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

b)  $2\text{Cs}_2\text{O}, 14\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie bei  $3\text{Rb}_2\text{O}, 20\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$  [S. 1504]. Die feinkörnige Verb. geht etwas durchs Filter. Die Mutterlauge gibt nur noch wenig der Verb., dann  $\text{CsNO}_3$ . — Gelb, weniger leuchtend als die Rb-Verb. U. Mk. mikrokristallinisch. An der Luft durch Reduktion grünlich. Swl. in Wasser. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 42); F. EPHRAIM u. H. HERSCHFINKEL (*Z. anorg. Chem.* 65, (1909) 240).

c)  $3\text{Cs}_2\text{O}, 6\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie bei  $5\text{Rb}_2\text{O}, 9\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$ , [S. 1504], mit dem Unterschiede, daß  $\text{CsOH}$  zuerst mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versetzt und dann erst mit  $\text{MoO}_3$  abgesättigt wird. So entstehen weniger Nebenprod. Man filtriert von einem nach einigem Erhitzen ausfallenden mikrokristallinen Prod. ab, dampft stark ein und läßt erkalten. — Weiße kleine Kristalle, u. Mk. Ähnlichkeit mit Ammoniumparamolybdatkristallen, doch häufig zu Stäbchen in die Länge gezogen. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 43); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 241).

	HERSCHFINKEL			c)	HERSCHFINKEL		
	b)						
Cs <sub>2</sub> O	20.26	20.59	20.41	Cs <sub>2</sub> O	42.63	42.51	42.75
MoO <sub>3</sub>	72.67	72.00	72.24	MoO <sub>3</sub>	42.76	42.30	42.62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.12	5.18	5.30	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.19	7.08	7.30
H <sub>2</sub> O	1.95			H <sub>2</sub> O	7.42		
2Cs <sub>2</sub> O, 14MoO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 3H <sub>2</sub> O				3Cs <sub>2</sub> O, 6MoO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 8H <sub>2</sub> O			
				100.00			

**V. Molybdän, Cäsium und Kohlenstoff.** *Cäsium-dioxo-tetracyano-molybdat.*  
 4CsCN.MoO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O. — Wie das Rb-Salz. WINKLER (*Dissert.*, 34).

### Molybdän und Lithium.

A. *Lithiummolybdate.* — Auf S. 1004 lies diesen Abschnitt folgendermaßen:

a) Li<sub>2</sub>O, 8MoO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O (?). — Konnte nicht erhalten werden. Zuweilen entstand Li<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, zuweilen MoO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. BRAND (*Dissert.*, 31).

b) *Lithiumtetramolybdate.* b<sup>1</sup>) *Neutral.* Li<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Allgemeines.* — Kann nach der allgemeinen Methode von ULLIK [s. 906 oben] nicht erhalten werden. Vielmehr entsteht nach dieser Li<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>, 4.25H<sub>2</sub>O [s. weiter unten]. WEMPE (*Dissert.*, 39). [Vgl. a. unter β].

β) *In Lösung.* — 1. Kochen von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit einem so großen Überschuf von MoO<sub>3</sub>, daß dieses teilweise ungelöst bleibt. — 2. Aus der Lsg. von Li<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> nach der Gleichung: 4(Li<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>) + 2HNO<sub>3</sub> = 3(Li<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>) + 2LiNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. — Die Lsg. zers. sich leicht unter B. von MoO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub> beim Verdunsten und Verdampfen, nicht [vgl. γ] bei schnellem Verdunsten. M. BRAND (*Über Molybdate, Sulfomolybdate u. Phosphormolybdate des Li.*, *Dissert.*, Bern 1905, 29); F. EPHRAIM u. M. BRAND (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 261).

γ) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man läßt die Lsg. β) in einzelnen Tropfen im trocknen Raum bei 20° bis 25° auf einer Glasplatte verdunsten [Methode von ULLIK beim K- und Na-Salz (S. 974 u. 1007)]. — Gelbe amorphe undurchsichtige M., die in den ersten Tagen weich und wachstartig ist, später spröde wird, vielleicht durch Umlagerung in Trimolybdat und MoO<sub>3</sub>. Verliert bei 100° 7.27%, bei 120° 8.05%, bei 145° 12.99% = 5 Mol. H<sub>2</sub>O, der Rest ist fester gebunden. Ist, solange noch weich, ohne Rückstand l. in k. W. — Gef. 4.10% Li<sub>2</sub>O, 78.61 u. 78.20 MoO<sub>3</sub>, 17.19 H<sub>2</sub>O (ber. 78.41 MoO<sub>3</sub>). BRAND (*Dissert.*, 30); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 262).

b<sup>2</sup>) *Sauer.* α) Li<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, 8MoO<sub>3</sub>, 10H<sub>2</sub>O. — Aus äq. Mengen von Li<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder LiCl. Man versetzt Ammoniumtetramolybdat mit Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in ziemlichem Überschuf (dargestellt aus Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in geringem Überschuf), erhitzt zum Sieden, dampft die grünlich gewordene Fl., aus der sich auch bei längerem Stehen kein Salz ausscheidet, auf dem Wasserbade stark ein, saugt die Kristalle ab, deckt sehr oft mit W. und trocknet zwischen Fließpapier. — Durchsichtige kleine Nadelchen, zum Teil eisblumenartig zusammengewachsen. Färbt sich beim Erhitzen zunächst grün; verliert sein H<sub>2</sub>O bei 120°, vielleicht unter geringer Zers. [vgl. die Analysen]; gibt bei Rotglut MoO<sub>3</sub> ab, das sich als gelbes Pulver auf der Oberfläche absetzt und sich bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt. Ll. klar, besonders in h. W. Die Lsg. gibt mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> rotbraune Färbung. — Gef. 83.06 u. 83.26% MoO<sub>3</sub>, 14.50 u. 14.71 H<sub>2</sub>O (ber. 83.47, 14.35). WEMPE (*Dissert.*, 40).

β) Li<sub>2</sub>O, 3H<sub>2</sub>O, 16MoO<sub>3</sub>, 6.5H<sub>2</sub>O. — Man versetzt eine wss. Lsg. von 36.24 g Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, <sup>2</sup>/<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O allmählich unter Umrühren, wobei sich der zunächst entstehende weiße Nd. wieder löst, mit 55 ccm HCl (in 1 ccm 0.1993 g HCl),

läßt die Lsg., die nach Zusatz des HCl vollständig neutral reagiert, stehen, saugt die Kristalle ab, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße durchsichtige glasglänzende kleine Kristalle, u. Mk. wie Rhomboeder, anscheinend triklin. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die nach dem Erkalten strahlig-kristallinisch mit grauschwarzer Farbe, wahrscheinlich infolge von Zers., erstarrt. Ll. in w. W. Die Lsg. gibt mit  $K_4Fe(CN)_6$  braunrote Färbung. — Gef. 1.25 u. 1.12%  $Li_2O$ , 91.75 u. 92.04  $MoO_3$ , 6.67 u. 6.90  $H_2O$  (ber. 1.17, 91.98, 6.82). WEMPE (*Dissert.*, 37).

c)  $Li_2O, 3MoO_3, xH_2O$ . *Lithiumtrimolybdat*.  $\alpha$ ) *Mit 1 Mol.  $H_2O$* . — [S. a. unter  $\epsilon$ .] — Man läßt  $Li_2MoO_4$ -Lsg. nach Zusatz von HCl [Verhältnisse wie bei  $b^2, \beta$ ] zur Trockne verdunsten, wobei sich zuerst entstehendes  $Li_2O, 3H_2O, 16MoO_3, 6.5H_2O$  zers. — Weißgelbes amorphes Pulver. Schm. beim Erhitzen ohne bemerkenswerte Verflüchtigung von  $MoO_3$  zu einer klaren gelben Fl., die beim Erkalten kristallinisch und weiß erstarrt. Ll. in h. W. Die Lsg. erstarrt nach dem Verdunsten des W. zu einer gallertartig grünlichen M.; gibt mit  $K_4Fe(CN)_6$  rotbraune Färbung. — Gef. 6.22%  $Li_2O$ , 89.15  $MoO_3$  (ber. 6.25, 90.00). WEMPE (*Dissert.*, 38).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$* . — S. unter  $\epsilon$ .

$\gamma$ ) *Mit 4 Mol.  $H_2O$* . — Man versetzt stark konz.  $Li_2MoO_4$ -Lsg. mit HCl, saugt den Nd. ab, wäscht bis zum Verschwinden der Cl-Rk. mit k. W. aus und trocknet durch Durchsaugen von Luft oder auf dem Wasserbade. — Weißgelb. Läuft beim Trocknen etwas gelb an, wahrscheinlich infolge geringer Zers. — Gef. 80.73 u. 79.85%  $MoO_3$ , 11.59 u. 12.32  $H_2O$  (ber. 80.89, 12.00). WEMPE (*Dissert.*, 39).

$\delta$ ) *Mit 4.25 Mol.  $H_2O$* . — Man läßt eine Lsg. von überschüssigem  $MoO_3$  in  $Li_2CO_3$ -Lsg. in einer Kristallisationsschale verdunsten. — Blumenkohlartige Krusten, leicht braun gefärbt, wahrscheinlich infolge von Zers. Verliert bei  $120^\circ$  sein  $H_2O$ . — Gef. 79.20 u. 78.40%  $MoO_3$ , 14.48 u. 14.36  $H_2O$  (ber. 80.22, 14.21). WEMPE (*Dissert.*, 39).

$\epsilon$ ) *Mit 7 Mol.  $H_2O$* . — Man engt die gesättigte Lsg. von  $b^1, \beta$ ) ein, filtriert von  $MoO_3$  ab, engt weiter ein und verdunstet im Exsikkator. — Lange dünne Nadeln, durch teilweise Reduktion stellenweise bläulich. Verliert bei  $100^\circ$  12.31% (4 Mol.), bei  $120^\circ$  14.12%, bei  $145^\circ$  18.04% (6 Mol.)  $H_2O$ , das letzte Mol. erst beim Schmelzen in dunkler Rotglut. Die entwässerte Schmelze erstarrt strahlig-kristallinisch. Über das Verhalten in H vgl. Lithiummolybdänbronze [S. 1511]. Fast unl. in k. W., klar l. in h. W. BRAND (*Dissert.*, 28); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 261).

d)  $3Li_2O, 7MoO_3, xH_2O$ . *Lithiumparamolybdat*.  $\alpha$ ) *Mit 12 Mol.  $H_2O$* . — Hierher Abschnitt I, A, a) von S. 1004.

$\beta$ ) *Mit 28 Mol.  $H_2O$* . — Man tropft nach  $7Li_2O, MoO_3 + 8HNO_3 = 3Li_2O, 7MoO_3 + 8LiNO_3 + 4H_2O$  63 ccm  $HNO_3$ , D. 1.20, in eine Lsg. von 60 g  $Li_2MoO_4$  in 150 ccm W. unter Rühren, wobei der durch jeden Tropfen erzeugte käsige Nd. sich leicht wieder löst, dampft die grünlich gelbe Fl. auf dem Wasserbade zur Hälfte ein und läßt im Exsikkator stehen. Aus der Mutterlauge kristallisiert nur  $LiNO_3$ . — Weiße lange Nadeln in warzenförmigen Aggregaten. In ihrem wolligen Aussehen und der blumenkohlähnlichen Anordnung den Alkalitrimolybdaten ähnlich. Verliert bei  $100^\circ$  17.2% (15 Mol.), bei  $120^\circ$  19.8% (18 Mol.), bei  $145^\circ$  22% (20 Mol.)  $H_2O$ , den Rest erst bei dunkler Rotglut. Ll. in k. und h. Wasser. BRAND (*Dissert.*, 26); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 260).

c, ε)		BRAND		d, β)		BRAND	
Li <sub>2</sub> O	5.10	5.30	5.23	Li <sub>2</sub> O	5.61		5.93
MoO <sub>3</sub>	73.31	73.07	73.31	MoO <sub>3</sub>	62.93	62.59	62.69
H <sub>2</sub> O	21.59	21.50		H <sub>2</sub> O	31.46	32.06	
Li <sub>2</sub> O, 3MoO <sub>3</sub> , 7H <sub>2</sub> O 100.00				3Li <sub>2</sub> O, 7MoO <sub>3</sub> , 28H <sub>2</sub> O 100.00			

e) Li<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — Beim Versetzen einer Lsg. von 30 g Li<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> mit 42.3 ccm HCl, D. 1.07, und Einengen statt des zu erwartenden Oktomolybds. — Warzenförmig gruppierte lange dünne Nadeln. Verliert bei 100° 3%, bei 120° 7% (1<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Mol.) H<sub>2</sub>O, den Rest bei dunkler Rotglut. Leichter l. in k. W. als f), ll. in h. Wasser. BRAND (*Dissert.*, 25); EPHRAIM u. BRAND.

f) 2Li<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>. — Scheidet sich nach Erhitzen von 1 Mol. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit etwas mehr als 1 Mol. MoO<sub>3</sub> in wss. Suspension bis zur Lsg. beim Einengen der schwach sauren Lsg. plötzlich ab. Aus der alkal. Mutterlauge kristallisiert bei weiterem Einengen Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. — Drusenförmig gruppierte sehr dünne Nadeln. Bedeutend schwerer l. als Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Die Lsg. reagiert sauer. Kann durch Umkristallisieren unverändert wieder gewonnen werden. BRAND (*Dissert.*, 24); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 259).

e)		BRAND		f) Berechnet		BRAND Gefunden	
Li <sub>2</sub> O	7.35	7.50	7.26	Li <sub>2</sub> O	12.19	11.79	12.53
MoO <sub>3</sub>	70.60	70.48	70.65	MoO <sub>3</sub>	87.81	87.64	88.06
H <sub>2</sub> O	22.05						
Li <sub>2</sub> O, 2MoO <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O 100.00							

g) Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. *Normales Lithiummolybdat. α) Wasserfrei.* — Wie nach β). — 1. Durch Zusammenschmelzen gleicher Mol. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub>, Lösen und Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation. — 2. Durch Lösen von MoO<sub>3</sub>, das zur Befreiung von NH<sub>3</sub> und niederen Oxyden geröstet ist, in einer Suspension ber. Mengen von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. W. und Eindampfen bis zur reichlichen Kristallabscheidung. Man saugt ab. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Einengen wieder die Verb. — Weiße anscheinend monokline nadelförmig verlängerte Kristalle, mit ausgeprägtem Mikropinakoid, etwas kleinerem Brachypinakoid und zwei Domenflächen. Beachtenswert mikroskopisch. Zll. in k. W. unter Wärmeentw., nur wenig löslicher in h. W. Die Lsg. reagiert alkal. Aus gemischten Lsgg. von 1 Mol. der Verb. und 5 Mol. NH<sub>4</sub>Cl kristallisiert von Li freies Ammoniumparamolybdat, während K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> Doppelverb. eingeht. BRAND (*Dissert.*, 21); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 258).

		nach	(1)	BRAND (2)	
Li <sub>2</sub> O	17.25		17.36	17.30	17.59
MoO <sub>3</sub>	82.75		82.50	82.67	82.39
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 100.00					

β) Mit <sup>2</sup>/<sub>5</sub> Mol. H<sub>2</sub>O. — Hierher A, b, α) von S. 1004 mit den folgenden Ergänzungen: Zu S. 1004, Z. 1 dieses Abschnitts. — Vielleicht ist der Gehalt an H<sub>2</sub>O auf die Hygrokopizität von α) zurückzuführen. BRAND (*Dissert.*, 23).

Zu S. 1004, Ende des ersten Absatzes von A, b, α). — 100 ccm W. lösen bei 20° 46.13 g. D. der Lsg. 1.44. WEMPE (*Dissert.*, 37). Äquivalent-Leitfähigkeit Λ bei 20° (ν = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach WEMPE (*Dissert.*, 68):

ν	10	20	40	80	160	320
Λ	422.0	524.0	604.0	664.0	736.0	800.0

Zu S. 1004, Schluß von Abschnitt A, b, α). — Gef. nach (1) 79.53% MoO<sub>3</sub>, 3.99 H<sub>2</sub>O. WEMPE.

γ) Mit <sup>2</sup>/<sub>3</sub> Mol. H<sub>2</sub>O. — Hierher A, b, β) von S. 1004.

Auf S. 1004 ist hinter Abschnitt A. einzufügen:

A<sup>a</sup>. *Lithiummolybdänbronze*. (?) — Die erstarrte entwässerte Schmelze von  $\text{Li}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  gibt beim Glühen im H-Strom ein dunkelviolettes kantharidenglänzendes kristallinisches Prod. BRAND (*Dissert.*, 29); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 261).

A<sup>b</sup>. *Ammoniumlithiummolybdat*.  $(\text{NH}_4)\text{LiMoO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie bei  $\text{KLiMoO}_4, \text{H}_2\text{O}$  [S. 1513]. — Wasserhelle rhombisch-bipyramidale Kristalle, bis 0.5 cm lang.  $m\{110\}$ ,  $v\{122\}$ ,  $x\{142\}$  (stark gerundete Flächen), selten  $a\{100\}$ . Bei längerem Fortwachsen in der Mutterlauge verschwinden alle Formen bis auf v. a: b: c = 0.5917: 1: 0.7115. [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908 II, 364). — Gef. 7.11%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 70.62  $\text{MoO}_3$ , 9.08  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 7.38, 70.94, 8.87).] H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 1894 I, 194).

B. *Lithiumsulfomolybdate*. a)  $\text{Li}_2\text{MoS}_4$  (?). — Zu S. 1004, Z. 4 v. u. — Die Darst. gelang nicht. — Eine mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigte möglichst konz.  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -Lsg., die intensiv rot ist, gibt beim Verdunsten im Exsikkator stetig  $\text{H}_2\text{S}$  ab, wird immer heller und läßt schließlich  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  kristallisieren. Diese Umwandlung des zunächst gebildeten  $\text{Li}_2\text{MoS}_4$  durch W. tritt auch bei Ggw. von überschüssigem  $\text{Li}_2\text{S}$  ein, vielleicht weil dessen Konz. zu gering ist, und weil es durch W. zers. wird. Auch die dunkelrote mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigte Lsg. von 50 g  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  und 30 g  $\text{LiOH}$  in 25 ccm W. zers. sich beim Eindampfen. Es krist.  $2\text{Li}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$ . BRAND (*Dissert.*, 36).

Am Schlusse von S. 1004 ergänze:

c) *Lithiumoxysulfomolybdate*. — Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in die klare Lsg. von  $3\text{Li}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$ , wobei sie sofort dunkel, schließlich schwarz mit grünlichem Schimmer wird, und verdampft, wobei sich stetig  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt, ohne daß sämtlicher S aus der Lsg. entfernt wird (a). Löst man die M. in h. W. und dampft ein, so wird dasselbe Prod. (β) erhalten. — Grünlich schwarz, gummiartig, glänzend. — Gef. nach (α) 5.80%  $\text{Li}_2\text{O}$  (1.35 Li), 62.34  $\text{MoO}_3$ , 37.54 S; nach (β) 37.80 S. Die Werte ergeben keine einheitliche Formel. BRAND (*Dissert.*, 37).

Die durch  $\text{H}_2\text{S}$  dunkel gefärbte Lsg. von  $\text{Li}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  gibt beim Eindampfen unter Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  eine rotbraune gummiartige nicht einheitliche M., die mit dunklern und hellern Teilen durchsetzt ist. — In zwei Stücken gef. 18.74 und 15.47% Schwefel. BRAND (*Dissert.*, 38).

Auf 1005 ist vor dem letzten Absatz einzufügen [D. auf S. 1005 wird E.]:

D. *Lithiumphosphormolybdate*. a)  $x\text{Li}_2\text{O}, 18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, y\text{H}_2\text{O}$ . α) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Man kocht  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{MoO}_3$  in wss. Lsg. und fügt  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hinzu, sodaß in der Lsg.  $\text{Li}_2\text{O} : \text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 3 : 5 : 1$  ist, dampft zur Sirupkonsistenz ein und fügt auf 100 g 8.4 ccm  $\text{HNO}_3$ , D. 1.2, zu. Die gelben Kristalle werden abgesaugt, zentrifugiert und auf Thon getrocknet. — Gef. 72.69 u. 72.60%  $\text{MoO}_3$ , 3.88 u. 3.90  $\text{P}_2\text{O}_5$ , also  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 18.4 : 1$ . F. ELIAS (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate*, *Dissert.*, Bern 1906, 32).

β)  $3\text{Li}_2\text{O}, 18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 27\text{H}_2\text{O}$ . — Man dampft die Mutterlauge von  $3\text{Li}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$  ab. — Orangefarbige kleine anscheinend quadratische und durch Pyramidenflächen abgestumpfte Kristalle. Verliert bei 100° 9.85% (18 Mol.)  $\text{H}_2\text{O}$ , den Rest erst bei Rotglut; wird bei 120° grün. Etwas l. in k. W. BRAND (*Dissert.*, 50); F. EPHRAIM u. M. BRANDT (*Z. anorg. Chem.* 65, (1909) 236).

b)  $3\text{Li}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 18\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt eine konz. Lsg. von  $3\text{Li}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3, 16$  (17)  $\text{H}_2\text{O}$  mit verd.  $\text{HNO}_3$ . — Zitronengelber mikrokristallinischer Nd. Verliert bei 100° 14% (18 Mol.)  $\text{H}_2\text{O}$ . BRAND (*Dissert.*, 49); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 235).

a, β	BRAND		b)	BRAND		
$\text{Li}_2\text{O}$	2.72	3.15	$\text{Li}_2\text{O}$	3.94	4.20	4.07
$\text{MoO}_3$	78.34	78.16	$\text{MoO}_3$	75.66	75.53	75.59
$\text{P}_2\text{O}_5$	4.32	4.36	$\text{P}_2\text{O}_5$	6.26	5.83	6.21
$\text{H}_2\text{O}$	14.63	4.35	$\text{H}_2\text{O}$	14.44	6.25	6.25

$3\text{Li}_2\text{O}, 18\text{MoO}_3$ , 100.01  
 $\text{P}_2\text{O}_5, 27\text{H}_2\text{O}$

$3\text{Li}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3$ , 100.00  
 $\text{P}_2\text{O}_5, 18\text{H}_2\text{O}$

7  $\text{Li}_2\text{O}, 26\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 40\text{H}_2\text{O}$  für b) verlangt 4.23%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 75.51  $\text{MoO}_3$ , 5.72  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 14.52  $\text{H}_2\text{O}$ . BRAND.

c)  $x\text{Li}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, y\text{H}_2\text{O}$ . — Man verfährt wie bei a,  $\alpha$ ) unter Zusatz von 42 ccm  $\text{HNO}_3$ . — Gelb. — Gef. 72.81%  $\text{MoO}_3$ , 10.14  $\text{P}_2\text{O}_5$ , also  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 7.08 : 1$ . ELIAS.

d)  $3\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) Mit 16 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Vielleicht Zers.-Prod. von  $\beta$ ). — Beim Stehenlassen der Mutterlauge von  $12\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 18\text{H}_2\text{O}$ . — Weiße ziemlich dicke Prismen mit nicht sehr scharf ausgeprägten Endflächen. Wurde einmal bei völligem Trocknen auf unerklärliche Weise gelb. Verliert bei  $100^\circ$  14.7% (10 Mol.)  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $120^\circ$  18.8% (13 Mol.), bei  $145^\circ$  20.7% (14 Mol.), bei dunkler Rotglut den Rest. BRAND (*Dissert.*, 41); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 234).

$\beta$ ) Mit 17 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Ebenso erhalten wie  $\alpha$ ). — Weiße glänzende scharf ausgebildete Prismen mit Domenflächen. Verliert bei  $100^\circ$  14.9% (10.5 Mol.)  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $120^\circ$  18.0% (12.5 Mol.), bei  $145^\circ$  20.0% (14 Mol.), bei dunkler Rotglut den Rest. BRAND (*Dissert.*, 42); EPHRAIM u. BRAND.

d, $\alpha$ )	BRAND		d, $\beta$ )	BRAND	
$\text{Li}_2\text{O}$	7.26	7.56	$\text{Li}_2\text{O}$	7.15	7.25
$\text{MoO}_3$	58.06	58.04	$\text{MoO}_3$	57.23	57.03
$\text{P}_2\text{O}_5$	11.45	11.17	$\text{P}_2\text{O}_5$	11.27	11.14
$\text{H}_2\text{O}$	23.22	23.26	$\text{H}_2\text{O}$	24.33	24.43
<hr/>			<hr/>		
$3\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3,$	99.99		$3\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3,$	99.99	
$\text{P}_2\text{O}_5, 16\text{H}_2\text{O}$			$\text{P}_2\text{O}_5, 17\text{H}_2\text{O}$		

e)  $5\text{Li}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 28\text{H}_2\text{O}$ . — Aus sd. Lsg. von 2 Mol. (25 g)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 5 Mol. (77 g)  $\text{MoO}_3$  beim Eindampfen statt  $3\text{Li}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$ . In der Mutterlauge  $\text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 7 : 1$  bzw. zweiter Anschuß mit 5.7 : 1. — Weiße lange dünne Nadeln. Beim Trocknen durch teilweise Reduktion etwas grünlich. Verliert bei  $100^\circ$  14.5% (16 Mol.),  $120^\circ$  16.05% (18 Mol.),  $145^\circ$  19.4% (23 Mol.)  $\text{H}_2\text{O}$ , den Rest erst bei dunkler Rotglut. Ll. in W. BRAND (*Dissert.*, 46); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 235).

	BRAND				
$\text{Li}_2\text{O}$	7.18	7.40	7.54	7.21	
$\text{MoO}_3$	55.12	55.05	55.34	55.28	55.41
$\text{P}_2\text{O}_5$	13.58	13.05	13.64	13.05	13.60
$\text{H}_2\text{O}$	24.11	23.21			
<hr/>					
$5\text{Li}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 28\text{H}_2\text{O}$	99.99	98.71			

f)  $12\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 18\text{H}_2\text{O}$ . — Ist vielleicht aufzufassen als  $[6\text{Li}_3\text{PO}_4]_3[3\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5]_3, 18\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst in einer Lsg. von 52 g (3 Mol.)  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  29 g (2 Mol.)  $\text{MoO}_3$ , fügt 15 g (1 Mol.)  $\text{P}_2\text{O}_5$  in W. (also 116.25 ccm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 0.129 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 1 ccm) hinzu, dampft ein, saugt ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet auf Thon. Die Mutterlauge gibt d). — Kurze kleine weiße Stäbchen. Verliert bei  $100^\circ$  10.4% (11 Mol.)  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $120^\circ$  12.2% (14 Mol.), bei  $145^\circ$  13.9% (15 Mol.), bei dunkler Rotglut den Rest. L. in W. teilweise; der unl. Rückstand weist beim Lösen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht Mo, aber Li und  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf. Die Lsg. reagiert alkal. L. in  $\text{NH}_3$  nach Zusatz von einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$ . BRAND (*Dissert.*, 43); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 233).

	BRAND		
$\text{Li}_2\text{O}$	18.25	17.99	18.49
$\text{MoO}_3$	36.51	36.55	36.14
$\text{P}_2\text{O}_5$	28.80	29.49	29.84
$\text{H}_2\text{O}$	16.43	16.62	16.25
<hr/>			
$12\text{Li}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 18\text{H}_2\text{O}$	99.99	100.65	100.72

Die unwahrscheinlichere Formel  $3\text{Li}_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  verlangt 19.69%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 31.51  $\text{MoO}_3$ , 31.09  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 17.28  $\text{H}_2\text{O}$ . BRAND.

Im letzten Absatz auf S. 1005 lies:

E. *Molybdän, Lithium und Kohlenstoff.* a) *Lithiummolybdänoxalate.* — Noch nicht isoliert, existieren aber in Lsg. W. TRAUTMANN (*Beiträge zur Kenntnis der Oxalvanadimolybdate, Oxalmolybdate u. Oxalvanadate, Dissert., Bern 1906, 21*).

α)  $\text{Li}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3$ . — Versetzt man 1 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  in wss. Suspension mit 1 Mol. Oxalsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so wird eine klare Lsg. erhalten, die auch bei stärkster Konz. nicht krist., sondern schließlich zum schwach reduzierten hellblauen Glase erstarrt. Dessen konz. Lsg. gibt bei Umsetzung mit KCl ein weißes Kristallpulver mit 20.93 (21.09)%  $\text{K}_2\text{O}$ , 62.69 (62.89)  $\text{MoO}_3$ , 15.96 (15.96)  $\text{C}_2\text{O}_3$ , also  $\text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3 : \text{C}_2\text{O}_3 = 1.01 : 1.97 : 1$ . TRAUTMANN.

β)  $\text{Li}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3$ . — Die wie bei α) aus 1 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  und 2 Mol. Oxalsäure erhaltene wasserklare Lsg. gibt nach dem Einengen und Umsetzen mit wss. KCl ein weißes Prod. mit 18.29 (18.19)%  $\text{K}_2\text{O}$ , 48.99 (48.94)  $\text{MoO}_3$ , 24.55 (24.55)  $\text{C}_2\text{O}_3$ , also  $\text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3 : \text{C}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.76 : 1.76 : 2.38$ . TRAUTMANN.

γ)  $\text{Li}_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3$ . — Aus der wie bei α) erhaltenen klaren Lsg. aus je 1 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  und Oxalsäure krist. zwei Anschläge von  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Die Mutterlauge liefert beim Einengen eine glasartige amorphe M. und deren Lsg. mit wss. KCl ein weißes Kristallpulver mit 29.10 (29.01)%  $\text{K}_2\text{O}$ , 43.61 (43.38)  $\text{MoO}_3$ , 22.00 (22.00)  $\text{C}_2\text{O}_3$ , also  $\text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3 : \text{C}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1.02 : 1 : 1.01 : 1$ . TRAUTMANN.

b) *Lithiummolybdäntartrate.* α) *Allgemeines.* — Gibt man zu Weinsäure allmählich steigende Mengen von  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , so sind das Verhalten des Drehungsvermögens und deshalb auch die daraus gezogenen Folgerungen analog wie bei Zufügung von  $\text{MgMoO}_4$  [siehe dieses]. D. GERNEZ (*Compt. rend.* 108, 942; *C.-B.* 1889 II, 26).

β)  $\text{Li}_2\text{MoO}_3, \text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Hierher Abschnitt D. von S. 1005.

F. *Kaliumlithiummolybdat.*  $\text{KLiMoO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . — Man trägt je 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CrO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CrO}_3$  sowie die zur B. eines neutralen Salzes nötige Menge Molybdänsäure in W. ein, erwärmt und läßt einige Zeit stehen. — Schwach gelbliche bis wasserhelle, bis 3 cm große flächenreiche luftbeständige Kristalle. Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0.6052 : 1 : 0.7261$ . Außer vorherrschendem  $m\{110\}$  noch  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $k\{021\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $v\{122\}$ ,  $x\{142\}$ ,  $s\{104\}$ .  $(110) : (1\bar{1}0) = 62^\circ 22'$ ,  $(021) : (02\bar{1}) = 69^\circ 6'$ ,  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 49^\circ 52'$ ,  $(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 88^\circ 18'$ ,  $(111) : (110) = 35^\circ 12'$ ,  $(104) : (001) = 16^\circ 42'$ ,  $(122) : (\bar{1}22) = 51^\circ 47'$ ,  $(122) : (111) = 18^\circ 16'$ ,  $(142) : (\bar{1}42) = 37^\circ 35'$ . D. 2.696. Positive Doppelbrechung; a ist Ebene der optischen Achsen, Achse c erste Mittellinie. — Gef. 21.12%  $\text{K}_2\text{O}$ , 6.41  $\text{Li}_2\text{O}$ , 64.02  $\text{MoO}_3$ , 7.98  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 20.98, 6.70, 64.28, 8.04). H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 1894 I, 192). [Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908, II, 364*.)]

## Molybdän und Natrium.

I. *Molybdän, Natrium und Sauerstoff.* A. *Natriummolybdate.* a) *Natriumdekamolybdat.*  $\text{Na}_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Gleich hier hinter füge auf S. 1006 ein:

α<sup>a</sup>) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Wurde von FELIX an Stelle von α) nach der Darst. von ROSENHEIM u. DAVIDSOHN erhalten. — Weiße sechsseitige Säulen. Isomorph mit dem entsprechenden K- und  $\text{NH}_4$ -Salz. Swl. in W.; 100 g W. lösen bei 100° 0.842 g. — Gef. 13.09%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 80.22 und 79.95  $\text{MoO}_3$ , 6.71 und 6.94  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 12.80, 80.52, 6.71). FELIX.

α) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O.* Oder  $\text{Na}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{37}, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1006, Z. 5 dieses Abschnitts. — 2. Durch Zerfall der Kristalle von  $\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$  bei längerem Stehen. — 3. Bei längerem Erhitzen einer Lsg. von saurem Natriumtetramolybdat. FELIX (*Dissert.*, 35).

Zu S. 1006, Schluß dieses Abschnitts. — Nach (2) gef. 12.72%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 80.11 und 79.58  $\text{MoO}_3$ , 7.24 und 7.63  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für  $\text{Na}_2\text{O}, 10\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ : 12.66, 79.60, 7.74). FELIX (*Dissert.*, 35).

b) *Natriumoktomolybdate*. α) *Normal*.  $\text{Na}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Auf S. 1007, Z. 1 v. o., ist vor α<sup>1</sup>) einzufügen:

α<sup>0</sup>) *Mit*  $1\frac{1}{2}$  *Mol.*  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt eine sd. stark verd. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit einem geringen Überschuß von  $\text{MoO}_3$ , tropft die filtrierte klare Lsg. auf eine Glasplatte und läßt verdunsten. — Weiße kristallinische M., unter der Lupe kleine feine Nadelchen, wahrscheinlich monokline Prismen. Ll. in k. und w. W. Die Lsg. gibt mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  keine Färbung. — Gef. 93.50, 93.49, 93.60%  $\text{MoO}_3$ , 0.77 und 0.54  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 92.83, 0.73). G. WEMPE (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochschule] 1911, 26).

c) *Natriumtetramolybdate*. α) *Normal*.  $\text{Na}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 1007, Z. 1 von Abschnitt c) und entsprechend unter α<sup>1</sup>) „Mit  $5\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ “, unter α<sup>2</sup>) „Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ “.

α<sup>1</sup>) *Mit*  $5\frac{1}{2}$  *Mol.*  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1007, Z. 3 des vorletzten Absatzes. — Auf diese Weise wurde  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  [s. unten] erhalten. WEMPE (*Dissert.*, 27).

α<sup>2</sup>) *Mit* 6 *Mol.*  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1007, Z. 4 v. u. — 3. Man läßt zu der w. Lsg. von 92.8 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  in sehr wenig W. tropfenweise  $2 \times 110$  ccm HCl fließen (0.1993 g HCl in 1 ccm) unter beständigem Umrühren, sodaß der sich zunächst bildende Nd. verschwindet und die Fl. sich gelb-grünlich färbt, saugt die nach etwa 12 Stunden abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mehrmals mit k. W. und trocknet durch Durchsaugen von Luft. Unter etwas anderen Bedingungen entsteht  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3, 6.5\text{H}_2\text{O}$ . WEMPE.

Zu S. 1007, Z. 3 v. u. — Glasglänzende kleine Nadeln, teilweise strahlig um einen Mittelpunkt gruppiert. WEMPE (*Dissert.*, 17).

Zu S. 1007, Z. 2 v. u. — Wird beim Erhitzen grüngelb; schm. bei Rotglut unter teilweiser Verflüchtigung von  $\text{MoO}_3$  zu einer dunkelgelben klaren Fl. unter Abgabe der letzten Anteile  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Schmelze erstarrt gelb und strahlig-kristallinisch. WEMPE (*Dissert.*, 20).

Zu S. 1007, Ende. — 100 ccm W. lösen bei  $21^\circ$  28.39 g. D. der Lsg. 1.47. Aus der sirupdicken Lsg. scheiden sich nach einigem Stehen Kristalle von Natriumtrimolybdat aus. WEMPE (*Dissert.*, 28). Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  bei  $20^\circ$  ( $v = \text{Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.}$ ) nach WEMPE (*Dissert.*, 67):

$v$	10	20	40	80	160
$\Lambda$	66.1	97.6	139.2	160.0	171.2.

Zu S. 1008, Schluß von Abschnitt c, α<sup>2</sup>). — Gef. 77.39 u. 77.50%  $\text{MoO}_3$ , 14.28[?]  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 77.21, 14.48). WEMPE (*Dissert.*, 18).

*Auf S. 1008 ist vor Abschnitt c, β) einzufügen:*

α<sup>3</sup>) *Mit* 17 *Mol.*  $\text{H}_2\text{O}$ . — Wie aus dem Verlauf der Neutralisationskurve und des elektrischen Leitvermögens hervorgeht [Zahlen im Original], liegt β) vor [s. dieses]. FELIX (*Dissert.*, 18).

β) *Sauer*.  $\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1008, Z. 3 von Abschnitt c, β). — 2. Man versetzt eine 60%ige Lsg. von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit der ber. Menge HCl vom spez. Gew. 1.2, wobei sich die Lsg. tief gelb färbt, und verdunstet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 3. Durch Sättigen einer Lsg. von Natriumtetramolybdat mit Schwefeldioxyd. FELIX (*Dissert.*, 18).

Zu S. 1008, Z. 4 von Abschnitt c, β). — Nach (1) große schiefe, nach (2) gut ausgebildete Prismen. FELIX.

Zu S. 1008, Ende des ersten Absatzes von Abschnitt c, β). — Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  bei  $20^\circ$  ( $v = \text{Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.}$ ) nach WEMPE (*Dissert.*, 67):

$v$	10	20	40	80	160
$\Lambda$	64.5	96.6	127.6	144.8	156.2.

Die in der Kälte farblose konz. Lsg. nimmt beim Erwärmen eine intensiv gelbe Färbung an, die beim Abkühlen wieder zurückgeht, und die auf einer von der Temp. abhängigen reversiblen hydrolytischen Zersetzung des komplexen Anions beruht. Beim Versetzen der wss. Lsg. mit KCl, BaCl<sub>2</sub>- oder AgNO<sub>3</sub>-Lsg. entstehen Ndd., deren Zus. von der Verd. der Lsg. des Na<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, 8Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O und von der Temp. abhängt. FELIX. Die Lsg. gibt mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> rotbraune Färbung. WEMPE (*Dissert.*, 74).

Auf S. 1008 ist vor Abschnitt d) einzufügen. — Gef. 75.67% MoO<sub>3</sub>, 20.21 H<sub>2</sub>O. WEMPE. Gef. 13.25% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 66.59 u. 66.48 MoO<sub>3</sub>, 20.4 u. 20.19 H<sub>2</sub>O (ber. 13.56, 66.30, 20.13). FELIX.

d) Na<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. — Gleich hier hinter füge auf S. 1008 ein:

α<sup>0</sup>) Mit 3 $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O. — Man gibt zur Lsg. von 100 g Na<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O sehr schnell oder in der Kälte 138 ccm HCl (in 1 ccm 0.16293 g HCl), saugt den sofort auftretenden weißen Nd. ab und wäscht mit k. W. aus. — Amorphe glasartige Masse. Beim Erhitzen wie c, α<sup>2</sup>). Ll. in k. und w. W. Die Lsg. gibt mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> rotbraune Färbung. — Gef. 76.09 und 74.09% MoO<sub>3</sub>, 11.59 H<sub>2</sub>O (ber. 75.01, 11.27). WEMPE (*Dissert.*, 20).

α) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1008, Z. 3 von Abschnitt d, α). — 2. Man tropft eine ziemlich konz. filtrierte Lsg. von überschüssigem MoO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf eine vorher stark erwärmte Glasplatte und verdunstet schnell über freier Flamme. WEMPE (*Dissert.*, 27). — 3. Aus der sirupdicken Lsg. von Na<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. WEMPE (*Dissert.*, 28). — Leicht grünliche, spröde, glasartige, teils durchsichtige, teils undurchsichtige amorphe M., vor dem Festwerden der Lsg. gummiartig. Wird in der Hitze weiß und undurchsichtig und schm. bei Rotglut zu einer braunen Fl., die beim Erkalten schwarz und strahlig-kristallinisch erstarrt. WEMPE (*Dissert.*, 27).

Zu S. 1008, Z. 4 von Abschnitt d, α). — Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 20<sup>0</sup> (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach WEMPE (*Dissert.*, 67):

v	10	20	40	80	160
Λ	64.7	72.5	80.0	80.0	96.6.

Sll. in k. und h. W. Die grünlich gefärbte Lsg. gibt mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> eine rotbraune Färbung. WEMPE.

Zu S. 1008, Ende von Abschnitt d, α). — Gef. 11.24 und 10.67% Na<sub>2</sub>O, 75.10 und 75.01 MoO<sub>3</sub>, 12.91 und 12.86 H<sub>2</sub>O (ber. 10.95, 76.32, 12.73). WEMPE (*Dissert.*, 27).

Auf S. 1008 ist vor dem vorletzten Absatz einzufügen:

α<sup>a</sup>) Mit 6 $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei c, α<sup>2</sup>) unter anderer [welche ist nicht angegeben] Konz. der Lsg. Setzt sich an Wand und Boden der Kristallisationschale an und muß mit dem Glasstab losgelöst werden. Die Krusten der Verb. setzen sich auf einer amorphen weißen Haut ab, von der sie durch Auswaschen mit k. W. nicht zu trennen sind. — Weiße an der Oberfläche glänzende Krusten, u. Mk. kleine Kristalle. Beim Erhitzen wie c, α<sup>2</sup>). Wl. in k., sll. in w. W. Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 20<sup>0</sup> (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.):

v	10	20	40	80	160
Λ	63.7	75.2	85.6	95.2	105.9.

Die Lsg. gibt mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> eine braune Färbung. — Gef. 11.29 und 11.43% Na<sub>2</sub>O, 67.23, 67.63, 67.79 MoO<sub>3</sub>, 20.93 und 21.01 H<sub>2</sub>O (ber. 10.68, 68.28, 21.14). WEMPE (*Dissert.*, 18, 67).

γ) Mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1009, Abschnitt d, γ). — 2. Aus der von Na<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O abfiltrierten Mutterlauge. Wird ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet. — 3. Beim Stehenlassen einer konz. Lsg. von Na<sub>2</sub>O, 4MoO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. WEMPE (*Dissert.*, 21). — 4. Durch Titration von Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Lsg. mit

HCl bis zur Orangefärbung. WEMPE (*Dissert.*, 73). — Durchsichtige glasglänzende wahrscheinlich monokline große Kristalle. Verwittert nicht im Präparatenglas [nach S. 73 des Originals opalisiert es darin alsbald], wohl aber an der Luft, besonders schnell im Exsikkator, und wird undurchsichtig trübe. Schm. beim Erwärmen leicht im Kristallwasser, wird trübe und backt zu einer weißen M. zusammen. Bei Rotglut klare tiefgelbe Fl., die beim Erkalten weiß und kristallinisch erstarrt. Ll. in k., sl. in w. W. zu einer klaren Lsg., die mit  $K_4Fe(CN)_6$  Braunfärbung gibt. WEMPE (*Dissert.*, 21). Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  bei  $20^0$  ( $v$  = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach WEMPE (*Dissert.*, 67):

	$v$	10	20	40	80	160		
	$\Lambda$	76.0	90.0	104.0	112.0	131.2		
							WEMPE	
							(3)	(4)
$Na_2O$		9.46						
$MoO_3$		65.86		65.66	65.47	65.58	65.37	64.69
$H_2O$		24.69		24.61			24.61	24.69
$Na_2O, 3MoO_3, 9H_2O$		100.01						

δ) *Mit 11 Mol.  $H_2O$ .* — Zu S. 1009, Z. 3 von Abschnitt d. δ). — So entstehen, auch bei Übersättigung der Anoden-Fl. mit NaCl, Verbb. mit geringerem Gehalt an  $MoO_3$ . WEMPE (*Dissert.*, 28).

e)  $5Na_2O, 12MoO_3, xH_2O$ . — So lies auf S. 1009 im Abschnitt e) und füge dann an:

α) *Mit 8 Mol.  $H_2O$ .* — Vielleicht teilweise zers. Trimolybdat [s. unten] oder Gemenge. — Man kocht  $Na_2CO_3$  mit überschüssigem von feuerbeständigen Bestandteilen freiem  $MoO_3$  und wenig W. längere Zeit, filtriert von überschüssigem  $MoO_3$  ab und bringt die klare Lsg. in Tropfen auf eine Glasplatte, die man dem Luftzug aussetzt. — Weiß, amorph. Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit  $K_4Fe(CN)_6$  Braunfärbung [Trimolybdat], die beim Stehen allmählich grünbraun wird. — Gef. 76.10, 76.60, 76.66%  $MoO_3$ , 6.63 u. 6.28  $H_2O$  (ber. 76.05, 6.34). WEMPE (*Dissert.*, 23).

β) *Mit 20 Mol.  $H_2O$ .* — Man trägt in eine sd. ziemlich konz. Lsg. von  $Na_2MoO_4, 2H_2O$  so lange  $MoO_3$  ein, als es noch gelöst wird, tropft die Lsg. auf eine erwärmte Glasplatte und setzt sie einem w. Luftzug aus. — Weiße undurchsichtige blumenkohlartige Kruste (wie d. α<sup>9</sup>). Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit  $K_4Fe(CN)_6$  keine Färbung. — Gef. 17.03%  $Na_2O$ , 67.36, 67.12, 66.74  $MoO_3$ , 15.38 u. 15.48  $H_2O$  (ber. 13.00, 72.00, 15.00). WEMPE (*Dissert.*, 25).

γ) *Mit 36 Mol.  $H_2O$ .* — Hierher e) von S. 1009.

δ) *Mit 44 Mol.  $H_2O$ .* — Man erwärmt die in Tropfen auf der Glasplatte ausgebreitete Lsg. α) vorsichtig, bis sie erstarrt. — Durchsichtige eisblumenartige Kristalle; scheinen unter der Lupe aus langen Nadeln zusammengesetzt zu sein. Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit  $K_4Fe(CN)_6$  keine Färbung. — Gef. 60.51 u. 60.00%  $MoO_3$ , 28.28 u. 26.58  $H_2O$  (ber. 60.46, 28.35). WEMPE (*Dissert.*, 24).

f)  $3Na_2O, 7MoO_3, xH_2O$ . — So lies auf S. 1009 unter f) und füge dann an. —

α) *Wasserfrei.* — Die Schmelze von 3 Mol.  $Na_2CO_3$  und 7 Mol.  $MoO_3$  ist nach dem Erkalten gelblichbraun. Schmp. etwa  $700^0$ . Die Schmelze löst Fe; die Lsg. in W. hinterläßt Kristalle von  $Fe_2O_3$ . Sl. in h. W., weniger ll. in k. W. Die Lsg. ist sauer. L. Orr (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate*, *Dissert.*, München [Technische Hochschule] 1911, 13). [Elektrolyse s. S. 1460 unten und S. 1461 oben.]

β) *Mit 20 Mol.  $H_2O$ .* — Scheidet sich aus den Lsgg. von  $Na_2O, 2MoO_3$  und  $MgCl_2$  nach  $MgMoO_4$  [vgl. dieses, Darst. (2)] aus. — Warzenförmige kristallinische Aggregate. — Gef. 11.19 u. 10.93%  $Na_2O$ , 1.08 u. 1.09  $MgO$ ,

63.24 u. 63.75 MoO<sub>3</sub>; nach Abzug von MgO als MgMoO<sub>4</sub>: 11.97% Na<sub>2</sub>O, 64.56 MoO<sub>3</sub> (ber. 11.97, 64.86). F. WESTPHAL (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsäuren Salze, Dissert., Berlin 1895*, 48).

γ) Mit 22 Mol. H<sub>2</sub>O. — Nun folgt Abschnitt f) von S. 1009.

g) Na<sub>2</sub>O, 2MoO<sub>3</sub>. α) Wasserfrei. — Zu S. 1010, Z. 2 v. u. im ersten Absatz von g, α). — Über die Elektrolyse der Schmelze nach OTT s. S. 1460.

h) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Normales Natriummolybdat. α) Wasserfrei. — Zu S. 1011, Z. 1 v. o. — Die aus aeq. Mengen von reinem MoO<sub>3</sub> und reinem entwässerten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in reine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. und Erhitzen der Kristalle auf 160° bis 180°) erhaltene Schmelze erstarrt, wenn MoO<sub>3</sub> völlig frei von NH<sub>3</sub> ist, zu einer weißen kristallinen Masse. OTT (*Dissert.*, 7).

Zu S. 1011, Z. 4 v. o. — Sll. völlig in W. Die Lsg. reagiert neutral. OTT.

Zu S. 1011, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — Zersetzungsspannung der geschm. Verb. 1.15 Volt. OTT (*Dissert.*, 22). [Elektrolyse s. S. 1460.] Das geschm. nimmt He auf. A. PIUTTI (*Rad.* 8, 13; *C.-B.* 1911 I, 1239).

β) Wasserhaltig. β<sup>1</sup>) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1011, Z. 12 von Abschnitt β<sup>1</sup>). — 7. Man kocht aeq. Mengen von Ammoniummolybdat und NaOH und reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren. H. TERWELP (*Beiträge zur Elektrochemie der Molybdate, Dissert., Berlin 1903*, 6).

Zu S. 1011 Schluß von Abschnitt β<sup>1</sup>). — Überführungszahl des Kations 0.423 u. 0.434; des Anions 0.581 u. 0.578. TERWELP (*Dissert.*, 27). Äquivalentleitfähigkeit Λ (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Aeq.):

v	32	64	128	256	512	1024	
Λ	96.2	100.6	104.0	109.2	113.5	117.1	TERWELP
Λ	94.0	99.2	103.8	107.2	110.2	113.0	WALDEN

TERWELP (*Dissert.*, 31). WALDEN (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 74).

Zum Schluß von S. 1011. — Gef. 18.93 u. 18.98% Na, 14.80 u. 14.91 H<sub>2</sub>O (ber. 19.08, 14.88). TERWELP (*Dissert.*, 9).

**II. Ammoniumnatriummolybdate.** — Auf S. 1013 lies im zweiten Absatz:

b) Mischkristalle. — Dann füge an:

b<sup>1</sup>) Base: MoO<sub>3</sub> = 1 : 3<sup>1</sup>/<sub>3</sub>. [3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>], 7[3Na<sub>2</sub>O, 10MoO<sub>3</sub>], 12H<sub>2</sub>O. — Man versetzt die konz. h. Lsg. von 1 Mol. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit einer h. gesättigten Lsg. von 2 Mol. NH<sub>4</sub>Cl, wobei sofort NH<sub>3</sub> entweicht, engt auf sd. Wasserbade stark ein, läßt erkalten, saugt die blumenkohllartigen Gebilde ab, wäscht mit wenig k. W. chlorfrei und trocken an der Luft. (Es gelingt nicht, das NaCl, das augenscheinlich von den Gebilden innig umhüllt wird, ohne Zers. völlig fortzuwaschen, vgl. die Analysen.) — Gef. 1.05, 0.99 u. 1.11% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 10.61 Na<sub>2</sub>O, 74.10 MoO<sub>3</sub>, 2.39 Cl, nach Abzug des Cl als NaCl: 1.10 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 8.92 Na<sub>2</sub>O, 77.58 MoO<sub>3</sub> (ber. 1.06, 8.86, 78.33). W. J. BARAGIOLA (*Über das Verhalten der normalen Na- u. K-Salze des W, Mo u. V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern 1902*, 19).

b<sup>2</sup>) Base: MoO<sub>3</sub> = 1 : 3. α) 3[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>], 5[Na<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>], 4H<sub>2</sub>O. — Man bringt die Gemische der Lsgg. [nach b<sup>1</sup>) oder b<sup>2</sup>, β)?] auf dem Wasserbade zur Trockne. — Weißes kristallinisches Pulver. — Gef. 3.80% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7.43 Na<sub>2</sub>O, 84.18 MoO<sub>3</sub> (ber. 3.79, 7.54, 84.00). BARAGIOLA (*Dissert.*, 22).

β) 5[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>], 7[Na<sub>2</sub>O, 3MoO<sub>3</sub>], 4H<sub>2</sub>O. — Man versetzt die sd. Lsg. von 1 Mol. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit der h.-gesättigten Lsg. von 8 Mol. NH<sub>4</sub>Cl, wobei starker Geruch nach NH<sub>3</sub> auftritt, engt auf dem Wasserbade ein, trennt von zwei aufeinanderfolgenden Anschüssen, die Gemenge von NaCl und β) sind, saugt den dritten Anschuß ab, spült mit wenig W. ab und trocken an der Luft. — Weiße blumenkohllartige Gebilde. — Gef. 4.28% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 7.00 Na<sub>2</sub>O, 84.14 MoO<sub>3</sub> (ber. 4.22, 7.04, 84.07). BARAGIOLA (*Dissert.*, 21).

b<sup>3</sup>) Base: MoO<sub>3</sub> = 1 : 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> und 1 : 2<sup>1</sup>/<sub>3</sub>. — Nun folgen b<sup>1</sup>) und b<sup>2</sup>) von S. 1013 als α) und β).

**III. Molybdän, Natrium und Schwefel bzw. Selen.** — Auf S. 1014 ist nach Abschnitt B. einzufügen:

B<sup>a</sup>. *Natriummolybdänylmolybdänsulfat.* — Neutralisiert man die Lsg. auf S. 924 [vgl. a. S. 1467] mit NaOH, so erhält man eine äußerst l. Verb., die sich aus der Lsg. nicht abscheidet. E. PÉCHARD (*Compt. rend.* **132**, (1901) 630).

**V. Natriumphosphormolybdate. A. Allein.**

*Auf S. 1017 ist vor Abschnitt b) einzufügen:*

a<sup>a</sup>)  $3\text{Na}_2\text{O}, 24\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 42\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{Na}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ ,  $19\text{H}_2\text{O}$ . — Leitvermögen bei  $25^\circ$  in reziproken Ohm ( $\frac{1}{3}[\text{Na}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]]$ ) nach A. MIOLATI (*Riv. tecn.* **3**, (1903), Heft 7, 8; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1902) II, 341) und nach A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 79):

v	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda$ (M.)	244.2	270.4	298	321.8	344.2	370.8
$\Lambda$ (R. u. P.)	250	275.2	301.4	325.2	350.6	380.0

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 126.6 \text{ (M.)}, 130.0 \text{ (R. u. P.)}$$

Nach den hohen Zahlenwerten der Einzelleitfähigkeiten und der Größe von  $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$  ein saures H enthaltendes Salz. ROSENHEIM u. PINSKER.

b)  $3\text{Na}_2\text{O}, 18\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . — Hinter Abschnitt b,  $\beta$ ) ist auf S. 1017 einzufügen:

$\gamma$ ) *Mit nicht angegebenem H<sub>2</sub>O-Gehalt.* — Kocht man 18 Mol.  $\text{MoO}_3$  mit 2 Mol.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  in wss. Lsg., so enthält die gelbe Lsg. ein 18:1-Salz. ELIAS (*Dissert.*, 31).

d)  $3\text{Na}_2\text{O}, 5\text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 14\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1017, Ende von Abschnitt A, d). — Eine käufliche Verb. war rhombisch bipyramidal mit den Formen  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $s\{102\}$ ,  $q\{011\}$  und (selten und untergeordnet)  $a\{100\}$ .  $a:b:c = 0.7966:1:1.0726$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *77^\circ 5'$ ,  $(120):(\bar{1}20) = 64^\circ 14'$ ,  $(102):(\bar{1}02) = 67^\circ 54'$ ,  $(102):(110) = *64^\circ 6'$ ,  $(102):(011) = 55^\circ 33'$ ,  $(011):(120) = 51^\circ 43'$ . Vollkommen spaltbar nach s. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $a\{100\}$ . Erste Mittellinie die b-Achse. Brechungsindices bei  $20^\circ$ :

Li $\alpha$	= 1.5906	$\beta$	= 1.6328	$\gamma$	= 1.6430	2 V ber.	= $51^\circ 16'$	2 E gef.	= $90^\circ 2'$
Na	1.5962		1.6411		1.6520		$51^\circ 18\frac{1}{2}'$		$90^\circ 35'$
TI	1.6017		1.6494		1.6610		$51^\circ 16'$		$90^\circ 58'$

Bei Temp.-Erhöhung um  $1^\circ$  wird 2 E um etwa  $10'$  kleiner. DUFOT (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 119). P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig*, 1908, II, 870).

**VI. Molybdän, Natrium und Kohlenstoff. A. Natriummolybdän- und -permolybdänoxalate.** — So lies auf Z. 1 des Abschnitts VI, A. auf S. 1017 und füge gleich an. — Natriummolybdooxalat ist nach kryoskopischen Verss. monomolekular. A. MAZZUCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **19**, (1910) II, 439; *C.-B.* **1911** I, 381).

*Auf S. 1018 ist vor Abschnitt B. einzufügen:*

c)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Mo}_2\text{O}_7$ . — Wird aus der Lsg. von  $\text{NaHC}_2\text{O}_4, \text{MoO}_3$  in geringem Überschuß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch A. innerhalb eines heterogenen Nd., der außerdem noch schwere ölige Tropfen enthält, in kristallinischen Schuppen ausgefällt. — Gef. 19.68%  $\text{C}_2\text{O}_4$ , 65.82  $\text{MoO}_3$ , 3.32 aktiven O (ber. 20.08, 65.80, 3.66). A. MAZZUCHELLI u. G. ZANGRILLI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 53).

B. *Natriummolybdäntartrate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 1018 ein:

a<sup>o</sup>) *Allgemeines.* — Fügt man zu 1 Mol. Weinsäure  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , so wächst das Drehungsvermögen genau proportional der zugefügten Molybdatmenge bis zu 0.5 Aeq., ungefähr proportional (aber mit verschiedenem absoluten Wert der Drehung) bis 1 Aeq. Bei 1 Aeq. liegt ein Maximum, das 37.57 mal so groß wie das der Weinsäure ist. Es nimmt bei weiterer Zugabe bis 7 Aeq. nur sehr wenig ab. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **104**, (1887) 783; **105**, (1887) 803).

Auch Natriumdi-, -para- und -tetramolybdat erhöhen das Drehungsvermögen der Weinsäure sehr stark. Die Maxima liegen bei 1 Mol.  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$  : 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  :  $[\alpha]_D^{15} = +719.5^\circ$ ;  $\frac{1}{3}$  Mol.  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  :  $[\alpha]_D^{15} = +758^\circ$  und : 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  :  $[\alpha]_D^{15} = +691.6^\circ$  (immer ber. auf Weinsäure). A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1901** I, 803). [Zahlen im ersten Original.] Die Alkalitartrate nehmen wenigstens in Lsg., nur 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf. Ein Gemisch von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$  und 4 Mol.  $\text{MoO}_3$  besitzt ein weit geringeres  $\alpha_D$  als das auf indirektem Wege von ROSENHEIM erhaltene Natriumdihomolybdatrat [s. S. 1018]. MAZZUCHELLI.

Auf S. 1019 ist vor Abschnitt VII. einzufügen:

D. *Natriummolybdänylcyanid*. a) *Allein*.  $4\text{NaCN}, \text{MoO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{Na}_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4], x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Darst. und Eigenschaften entsprechend denen des Kaliumsalzes [s. S. 1496/97]. — Aus mäßig konz. NaOH kristallisieren rubinrote durchsichtige, anscheinend monokline Säulchen von bis zu 5 mm Größe. Sehr unbeständig. Stärker hygroskopisch als das K-Salz. Beim Waschen mit abs. A. schlägt die rote Farbe sofort in blau um, mit wenig verd. A. nicht so schnell. WINKLER (*Dissert.*, 24).

	Berechnet	WINKLER Gefunden						Mittel
Na	21.5	21.07	22.64	23.97	25.64	24.64	23.84	23.63
CN	24.1	22.50						22.50
Mo	22.2	22.13	23.81	20.43	23.50	23.89	24.68	23.07

β) *Mit 14 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Darst. analog der der K-Verb. [S. 1497]. — Violetrot. Verliert unter schwacher Bläulichfärbung in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gef. 37.07%) und bei 100° bis 110° im trocknen Luftstrom (gef. 37.19%) 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 37.50), sodaß 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Konstitutionswasser vorhanden sind; wird bei stärkerer Entwässerung tief blau. Hygroskopischer als die K-Verb. Die tief blaue wss. Lsg. verhält sich wie die der K-Verb. A. ROSENHEIM, A. GARFUNKEL u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 1741).

	Berechnet	ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN Gefunden		
Na	16.01	16.11	16.30	
N	9.75		9.84	
Mo	16.66	16.56	16.32	

b) *Mit Hydroxylamin*.  $4\text{NaCN}, \text{MoO}_2, \text{NH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ . — Darst. analog derjenigen der Kalium-Verb. [S. 1498]. — Blau violett, verliert diese Farbe nach sehr kurzer Zeit. WINKLER (*Dissert.*, 36).

E. *Natriummolybdänrhodanid*.  $\text{Na}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Nach der von MAAS u. SAND gegebenen Vorschrift für das K-Salz [S. 997 u. S. 1498]. Sehr gute Ausbeute. — Gelbe goldglänzende Kristalle. ROSENHEIM (*Ber.* **42**, (1909) 144). *Triklin*; a : b : c = ? : 1 : 0.9811.  $\alpha = 72^\circ 46'$ ;  $\beta = 107^\circ 12'$ ;  $\gamma = 115^\circ 47'$ . Kombination von a{100} (vorherrschend) mit b{010} und c{001}, q{011}. (001):(100) =  $78^\circ 4'$ ; (001):(010) =  $100^\circ 40'$ ; (100):(010) =  $67^\circ 40'$ ; (001):(011) =  $51^\circ 43'$ ; (010):(011) =  $48^\circ 57'$ ; (011):(100) =  $62^\circ 0'$ . Auf a bildet die Auslöschung gegen die Kante a : c im stumpfen Winkel a nach oben:  $23^\circ \text{Li}$ ,  $24\frac{1}{4}^\circ \text{Na}$ ,  $22\frac{1}{4}^\circ \text{Ti}$ . C. BLASS (*a. a. O.*, 22); auch bei A. ROSENHEIM (*Ber.* **42**, (1909) 2295).

	Berechnet	ROSENHEIM Gefunden		
Na	9.46	9.07	9.68	
Mo	13.17	13.64	13.65	12.89
SCN	47.47	47.35	47.58	

**VII. Molybdän, Natrium und andere Alkalimetalle.** A. *Molybdän, Natrium und Kalium.* a)  $K_2O, 2Na_2O, 3MoO_3, 14H_2O$ . — So lies im Abschnitt VII. auf S. 1019, füge dann das dort Gebrachte an und ergänze:

b) *Kaliumnatriummolybdänylmolybdänsulfat.* — Aus der Lsg. auf S. 924 kann man [wohl durch Neutralisieren mit KOH und NaOH, P.] ein gleichzeitig beide Alkalimetalle enthaltendes Salz fällen. PÉCHARD.

B. *Lithiumnatriummolybdat.*  $LiNa_3(MoO_4)_2, 6H_2O$ . — Man löst  $Na_2CO_3$  und  $Li_2CO_3$  im Mol.-Verhältnis 1:1 und die zur B. normaler Salze notwendige Menge Molybdänsäure in W. durch Erwärmen, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt einige Wochen stehen. — Wasserhelle bis 1 cm große Kristalle. [Abb. im Original.] Ditrigonal bipyramidal.  $a:c = 1:0.8957$ ;  $\alpha = 100^\circ 36'$ .  $r\{100\}$ ,  $c\{111\}$ ,  $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $x\{5\bar{1}\bar{3}\}$ .  $(100):(010) = 76^\circ 58'$ .  $(100):(111) = 44^\circ 2'$ ,  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 102^\circ 24'$ ,  $(11\bar{1}):(111) = 64^\circ 9'$ ,  $(11\bar{1}):(5\bar{1}\bar{3}) = 27^\circ 28'$ . Negative Doppelbrechung. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 368).] — Gef. 2.61  $Li_2O$ , 18.90  $Na_2O$ , 56.58  $MoO_3$ , 21.61  $H_2O$  (ber. 2.98, 18.45, 57.14, 21.43). H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 1894 I, 190).

### Molybdän und Baryum.

**I. Molybdän, Baryum und Sauerstoff.** A. *Baryummolybdate.* — Auf S. 1019 ist hinter Abschnitt a) einzufügen:

a<sup>a</sup>)  $BaO, 8MoO_3, 17H_2O$ . *Bzw.*  $BaO, H_2O, 8MoO_3, 16H_2O$ . — Wie aus dem Verlauf der Neutralisationskurve und des elektrischen Leitvermögens hervorgeht, liegt saures Salz vor. — Durch Behandeln von Baryummolybdat mit einer entsprechenden Menge HCl. — Prismenartige Kristalle. — Gef. 18.98%  $BaMoO_4$ , 61.97 u. 61.73  $MoO_3$ , 19.15 u. 19.19  $H_2O$  (ber. 18.44, 62.55, 18.99). J. FELIX (*Zur Kenntnis einiger Polymolybdänate und des Molybdänsäuredihydrats, Dissert., Berlin 1912, 20*).

b) *Baryumtetramolybdate.* — So lies auf der ersten Zeile des letzten Absatzes von S. 1019 und füge dann an:

$\alpha$ ) *Neutral.*  $BaO, 4MoO_3, 3\frac{1}{2}H_2O$ . — Man versetzt die Lsg. von  $Na_2O, 4MoO_3, 12H_2O$  mit der aeq. Menge von geschm.  $BaCl_2$  und rührt die Mischung um, wobei sich unter Trübung allmählich ein Nd. abscheidet, der abgesaugt, mit W. gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet wird. — Weißes amorphes Pulver. Verliert bei nahezu Rotglut das  $H_2O$ , färbt sich gelb, gibt  $MoO_3$ -Dämpfe ab und schm. zu einer braunen klaren Fl., die bläulich-grün und glasartig erstarrt. Diese M. zerfällt beim Zusammendrücken leicht zu einem staubfeinen Pulver. — Gef. 19.50%  $BaO$ , 72.37 u. 72.64  $MoO_3$ , 8.07  $H_2O$  (ber. 19.34, 72.70, 7.96). G. WEMPE (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München [Technische Hochschule] 1911, 60*).

$\beta$ ) *Sauer.*  $BaO, H_2O, 8MoO_3, xH_2O$ .  $\beta^1$ ) *Mit 14 Mol.  $H_2O$ .* — Durch Umsetzung aeq. Mengen von  $BaCl_2$  und Ammoniumtetramolybdat in h. Lsg. Die blau gefärbte Lsg. trübt sich beim Abkühlen unter Ausscheidung eines Nd., der durch Dekantieren gereinigt, abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird. — Weißes amorphes Pulver. Wird beim Erhitzen grün, dann gelb, schm. bei Rotglut unter Abgabe von  $H_2O$  und  $MoO_3$ -Dämpfen und erstarrt beim Erkalten metallischglänzend grau und strahlig-kristallinisch. Unl. in k. u. h. W. — Gef. 9.80 u. 9.60%  $BaO$ , 73.03 u. 73.04  $MoO_3$ , 17.77  $H_2O$  (ber. 9.74, 73.12, 17.14). WEMPE (*Dissert., 59*).

$\beta^2$ ) *Mit 17 Mol.  $H_2O$ .* — Nun folgt der letzte Absatz von S. 1019.

d)  $5BaO, 12MoO_3, xH_2O$ . Oder  $3BaO, 7MoO_3, yH_2O$ . *Baryumparamolybdat.*  $\beta$ )  $3BaO, 7MoO_3, 9H_2O$ . Oder  $5BaO, 12MoO_3, 16H_2O$ . — So lies im Ab-

schnitt d,  $\beta$ ) auf S. 1020 und füge dann gleich an. — Die Analysen sprechen für die letztere Formel. WEMPE (*Dissert.*, 44).

Zu S. 1020, Z. 2 von Abschnitt d,  $\beta$ ). — Man versetzt sd.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. mit einer h. Lsg. von Rubidiumparamolybdat und kocht einige Zeit. Beim Erkalten trübt sich die Lsg. allmählich und setzt nach längerem Stehen einen weißen amorphen Nd. ab, der abgesaugt und durch Durchsaugen von Luft getrocknet wird. WEMPE (*Dissert.*, 43).

Zu S. 1020, Ende des ersten Absatzes von d,  $\beta$ ). — Die Schmelze zerfällt nach dem Erkalten zu einer graugrünen pulvrigen M. mit glimmerartigen Kristallen, die in verd.  $\text{HCl}$  l. sind. [Elektrolyse der Schmelze s. S. 1460.] OTT (*Dissert.*, 15).

Zu S. 1020, Analysentabelle von d,  $\beta$ ):

	Berechnet für		WEMPE	
	$3\text{BaO}, 7\text{MoO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$	$5\text{BaO}, 12\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$		
BaO	28.23	27.56	26.94	26.81
$\text{MoO}_3$	61.46	62.07	63.46	62.64
$\text{H}_2\text{O}$	10.31	10.35		
	100.00	99.98		

Zu S. 1020, Schluß von Abschnitt d,  $\beta$ ). — Der von SVANBERG u. STRUVE als eine Verunreinigung damit gedeutete  $\text{NH}_3$ -Gehalt der Verb. ist auf die B. von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{BaO}, 14\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$  [s. weiter unten] zurückzuführen. F. WESTPHAL (*Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze*, *Dissert.*, Berlin 1895, 42).

Am Schluß von S. 1020 ist anzufügen:

$\delta$ )  $3\text{BaO}, 7\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Umsetzung aeq. Mengen  $\text{BaCl}_2$  und Natriumdimolybdat in Lsg. (50 ccm 9.76% ig. Lsg. von ersterem, 51.1 ccm 13.7% ig. von letzterem) als dichter flockiger Nd., der sich beim Umrühren kristallinisch absetzt und an der Luft auf Thon getrocknet wird. — Gef. 24.60 u. 24.67% BaO, 54.07 u. 54.20  $\text{MoO}_3$  (ber. 24.63, 54.14). WESTPHAL (*Dissert.*, 50).

f)  $\text{BaMoO}_4$ . Normales Baryummolybdat.  $\alpha$ ) Wasserfrei. — So lies auf S. 1021 im zweiten Absatz und füge am Schluß des Abschnitts an:

$\beta$ ) Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Scheidet sich aus der Mutterlauge von  $3\text{BaO}, 7\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$  nach 12 Stunden aus. — Weiße zusammenhängende Kristallhaut. — Gef. 44.00 u. 43.76% BaO, 40.88 u. 40.97  $\text{MoO}_3$  (ber. 43.56, 41.02). WESTPHAL (*Dissert.*, 51).

Auf S. 1021 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

I<sup>a</sup>. Molybdän, Baryum und Stickstoff.  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{BaO}, 14\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt 250 ccm einer 14.8% ig. Lsg. von Ammoniumparamolybdat tropfenweise mit einer 9.367% ig. Lsg. von  $\text{BaCl}_2$ , solange der dicke weiße Nd. sich beim Umrühren wieder löst, filtriert, sobald dies aufhört (8.4 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., also 1 Mol.  $\text{BaCl}_2$  auf 10 Mol. Ammoniumparamolybdat) von der geringen Trübung ab und bringt die Mutterlauge über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach 12 Stunden beginnt die Ausscheidung der kristallinischen M. Nach 4 Tagen ist Ba völlig aus der Lsg. entfernt. — Kristallinische Krusten. Verliert bei 80° 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. 5.57 u. 5.51  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 16.19 u. 16.02 BaO, 70.90 u. 71.60  $\text{MoO}_3$  (ber. 5.54, 16.10, 70.98). WESTPHAL (*Dissert.*, 41).

## Molybdän und Strontium.

A. Strontiummolybdate. — Gleich hier hinter füge auf S. 1024 ein:

a)  $\text{SrO}, \text{H}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . Strontiumtetramolybdat. Sauer. — Man mischt in Lsgg.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  mit stark überschüssigem  $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , saugt die nach kurzem Stehen aus der klar bleibenden Lsg. abgeschiedenen Kristalle

ab. wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße glänzende durchsichtige kleine Prismen, anscheinend monoklin oder triklin. Zu Bündeln vereinigt. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert langsam an der Luft. Wird beim Erhitzen schwarz; zers. sich schon bei  $110^{\circ}$  [vgl. Analysen]; wird bei Rotglut gelb unter Verflüchtigung von  $\text{MoO}_3$ -Dämpfen. Unmerklich l. in k., ll. in h. W. Die klare Lsg. wird mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  braunrot. — Gef. 6.01, 5.78, 5.88%  $\text{SrO}$ , 81.88 u. 82.22  $\text{MoO}_3$  (ber. 7.40, 82.28).  $\text{NH}_3$  ist nicht vorhanden. WEMPE (*Dissert.*, 56).

b)  $\text{SrO}, 3\text{MoO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Strontiumtrimolybdat*. — WEMPE gibt die Formel  $2(\text{SrO}, \text{MoO}_3), \text{H}_2\text{O}$ . Seine ber. Werte stimmen aber auf das Trimolybdat. PETERS. — Man läßt die Lsg. von a) bis zur Trockne verdunsten und wäscht mit k. W. aus, bis beim Kochen mit  $\text{KOH}$  kein  $\text{NH}_3$  mehr entweicht. — Weiß, amorph mit einem leichten Stich ins Rötliche. Wird beim Erhitzen zunächst graublau; verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $110^{\circ}$  (wohl unter geringer Zers. [s. Analysen]); wird bei Rotglut gelb unter Abgabe von  $\text{MoO}_3$ -Dämpfen. Kaum merklich l. in k., ll. in h. W. zu einer klaren etwas gelblich gefärbten Fl., die mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  grüne Färbung gibt. — Gef. 79.44 u. 79.87%  $\text{MoO}_3$ , 2.17 u. 1.98  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 79.27, 1.65). WEMPE (*Dissert.*, 58).

c)  $2\text{SrO}, 3\text{MoO}_3$  (?). — Wahrscheinlich ein Gemenge von Strontiummono- und Strontiumparamolybdat, da  $4(2\text{SrO}, 3\text{MoO}_3) = 5(\text{SrO}, \text{MoO}_3) + (3\text{SrO}, 7\text{MoO}_3)$ . — Man mischt aeq. Mengen von Natriumdilybdat und  $\text{SrCl}_2$  in Lsg. (51.1 cem 13.7% ig. von ersterem und 25 cem 21.32% ig. von letzterem), läßt 3 Minuten stehen und entfernt ein zunächst sich warzenförmig abscheidendes Prod. — Weißer amorpher krustenförmiger Nd. — Gef. 20.37 u. 20.34%  $\text{SrO}$ , 2.61 u. 2.59  $\text{Na}_2\text{O}$ , 58.01 u. 58.34  $\text{MoO}_3$ . Nach Abzug von  $\text{Na}_2\text{O}$  als Natriumparamolybdat ergibt sich das Mol.-Verhältnis  $\text{SrO} : \text{MoO}_3 = 2 : 3$ . WESTPHAL (*Dissert.*, 49).

d)  $\text{SrMoO}_4$ . *Normales Strontiummolybdat*. — Nun folgt Abschnitt A. von S. 1024.

Auf S. 1024 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A<sup>a</sup>. *Ammoniumstrontiummolybdate. Mischkristalle*. — Aus  $\text{SrCl}_2$ - und Ammoniumparamolybdat-Lsg. in verschiedenen Verhältnissen in der Kälte. — Schöne große rhombische Kristalle. — Aus 25 cem 63.6% ig.  $\text{SrCl}_2$ -Lsg. und 100 cem 24.7% ig. Lsg. von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  wurde erhalten ein Prod. mit 3.08 u. 3.26%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 12.79 u. 12.73  $\text{SrO}$ , 63.97 u. 63.36  $\text{MoO}_3$  (für  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$ ),  $2[3\text{SrO}, 7\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}]$  ber. 3.26, 12.98, 63.19). — Aus 25 cem 32% ig.  $\text{SrCl}_2$  und 100 cem 24.7% ig.  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  ein Prod. mit 4.44%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 11.38 u. 11.59  $\text{SrO}$ , 65.14  $\text{MoO}_3$  (für  $3[3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}]$ ,  $4[3\text{SrO}, 7\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}]$  ber. 4.34, 11.57, 65.40). — Aus 20 cem 26.6% ig.  $\text{SrCl}_2$  und 100 cem 37% ig.  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  ein Prod. mit 7.51%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 7.56  $\text{SrO}$ , 72.37  $\text{MoO}_3$  (für  $2[3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 9\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[3\text{SrO}, 7\text{MoO}_3, 9\text{H}_2\text{O}]$  ber. 7.53, 7.53, 73.15). — Mischungen derselben Konz. geben in der Wärme beim Verdampfen auf dem Wasserbad ein schwarz gelbliches mikrokristallinisches Pulver in zwei Anschüssen. Aus der stark konz. Mutterlauge wird außer geringen Mengen Kristallblättchen nur  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten. Die beiden sich abscheidenden Prodd. enthalten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Sr}$  und  $\text{MoO}_3$  in wechselnder Zus., aus der sich auf eine Formel nicht schließen läßt. WESTPHAL (*Dissert.*, 38).

## Molybdän und Calcium.

A. *Calciummolybdate*. a) *Calciumtetramolybdate*. a<sup>1</sup>) *Normal*. — So lies auf S. 1025 im Abschnitt A. a) *Normales*.

a<sup>2</sup>) *Sauer*.  $\alpha$ )  $\text{CaO}, \text{H}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — So fahre im zweiten Absatz von A. auf S. 1025 fort und füge an:

$\alpha^1$ ) *Mit 16 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man versetzt  $\text{Na}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  mit einer äq. Menge von geschm.  $\text{CaCl}_2$ , wäscht den nach kurzem Stehen der völlig klaren Mischung abgeschiedenen Nd. mit k. W. aus und trocknet durch Durchsaugen

von Luft. — Weiß, amorph. Zers. sich im Präparatenglas allmählich und läuft blau an. Gibt bei Rotglut  $\text{MoO}_3$ -Dämpfe in großer Menge ab. Unl. in k. W., wl. in h. W. zu einer klaren Lsg., die mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  rotbraun wird. — Gef. 3.43%  $\text{CaO}$ , 75.46 u. 75.22  $\text{MoO}_3$ , 19.29  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 3.69, 76.09, 20.21). WEMPE (*Dissert.*, 55).

$\alpha^2$ ) Mit 17 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Nun folgt Abschnitt A, a,  $\beta$ ) von S. 1025 mit den folgenden Ergänzungen:

Zu S. 1025, Z. 1 des Abschnitts A, a,  $\beta$ ). — Wahrscheinlich  $\text{CaO}, \text{H}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$ , analog dem Ba- und Na-Salz. Die kleine Abweichung ist wohl auf geringe Einschlüsse zurückzuführen. FELIX (*Dissert.*, 21).

Zu S. 1025, Z. 4 des Abschnitts A, a,  $\beta$ ). — Enthält bei 100° fest gebundenes Konstitutionswasser, und zwar wahrscheinlich 2 Mol. FELIX (*Dissert.*, 33).

Zu S. 1025, Schluß von Abschnitt A, a,  $\beta$ ). — Gef. 13.10%  $\text{CaMoO}_4$ , 65.67 u. 65.96  $\text{MoO}_3$ , 21.20 u. 20.95  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 13.06, 65.78, 21.15). FELIX (*Dissert.*, 21).

$\beta$ )  $\text{CaO}, 2\text{H}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$ . — Man mischt die h. Lsgg. von Ammoniumtetramolybdat und überschüssigem  $\text{CaCl}_2$ , engt die bläulich gefärbte Fl. auf dem Wasserbade ein, läßt erkalten, saugt die Kristalle ab und wäscht mit k. W. — Durchsichtige glasglänzende kleine Prismen, anscheinend monoklin oder triklin. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert an der Luft allmählich. Wird beim Erhitzen grün, schwarz, gelb, unter Abgabe von  $\text{MoO}_3$ -Dämpfen ohne zu schm. Kaum l. in k., ll. in h. W. klar. Die Lsg. wird mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  rotbraun. — Gef. 2.22, 2.26 u. 2.37%  $\text{CaO}$ , 78.26 u. 78.51  $\text{MoO}_3$ , 18.37  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 2.55, 78.59, 18.86).  $\text{NH}_3$  ist nicht vorhanden. WEMPE (*Dissert.*, 54).

c)  $\text{CaMoO}_4$ .  $\alpha$ ) Wasserfrei. — So lies auf S. 1025 im Abschnitt A, c), füge diesen Abschnitt an und darauf:

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man mischt äq. Mengen von Natriumdimolybdat und  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (81.2 ccm 21%ig. von ersterem und 23.8 ccm 23.4%ig. von letzterem). Nach der Abscheidung der Verb. entstehen dieselben Prodd. wie bei  $\text{MgMoO}_4$  [s. S. 1524]. — Weißes feines Kristallpulver. — Gef. 23.71 und 23.77%  $\text{CaO}$ , 66.69 und 67.17  $\text{MoO}_3$ , also  $\text{CaO} : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.09 : 1.22$ . WESTPHAL (*Dissert.*, 49).

$\gamma$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man mischt äq. Mengen von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (26 ccm 51.7%ig.  $\text{CaCl}_2$ - und 200 ccm 5%ige  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Lsg.) in der Kälte, saugt den nach 2 Minuten entstehenden Nd. ab und wäscht bis zum Verschwinden der Cl-Rk. mit k. W. — Mkr. feine Kristalle. — Gef. 23.59 u. 23.73%  $\text{CaO}$ , 61.59 u. 61.19  $\text{MoO}_3$  (ber. 23.31, 61.02). WESTPHAL (*Dissert.*, 54).

Auf S. 1025 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A<sup>a</sup>. Ammoniumcalciummolybdate. Mischkristalle. a)  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 3\text{CaO}, 7\text{MoO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$ . — Scheidet sich in der Kälte beim Mischen äq. Mengen von Ammoniumparamolybdat und  $\text{CaCl}_2$  in stark konz. Lsgg. und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach kurzer Zeit aus der klaren Fl. aus. — Büschelförmig zusammengelagerte prismatische bis 2 cm lange Nadeln. — Gef. 5.53 und 53.4%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 6.29, 6.05, 6.42  $\text{CaO}$ , 70.51, 70.44, 70.10  $\text{MoO}_3$  (ber. 5.48, 5.91, 70.53). WESTPHAL (*Dissert.*, 37).

b)  $3[3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}], 2[3\text{CaO}, 7\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}]$ . — Wie a), jedoch bei der Temp. des sd. Wasserbades. — Weißes kristallinisches Pulver. — Gef. 6.27 u. 6.50%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 4.62 u. 4.76  $\text{CaO}$ , 71.04 u. 71.02  $\text{MoO}_3$  (ber. 6.55, 4.71, 70.59). WESTPHAL.

## Molybdän und Magnesium.

C. Magnesiummolybdate. b)  $\text{MgO}, \text{H}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . Saures Magnesiumtetramolybdat. — So lies auf S. 1027 auf Z. 1 des Abschnitts C, b) und dann weiter:

$\alpha$ ) Mit 19 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Es folgt Abschnitt C, b) von S. 1027 mit folgenden Ergänzungen:

Zu S. 1027, Z. 2 von Abschnitt C, b). — Durch Umsetzung von äq. Mengen  $MgSO_4$  und Ammoniumtetramolybdat. G. WEMPE (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochschule] 1911, 65).

Zu S. 1027, Z. 11 von Abschnitt C, b). — Wird beim Erhitzen grün, dann schwarz, nach dem Erkalten graublau. Swl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit  $K_4Fe(CN)_6$  rotbraune Färbung. WEMPE.

Zu S. 1027, Schluß von Abschnitt C, b). — Gef. 2.59%  $MgO$ , 73.05  $MoO_3$ , 23.39  $H_2O$  (ber. 2.60, 74.32, 23.23). Sd. KOH entwickelt kein  $NH_3$ . WEMPE.

β) *Mit 20 Mol.  $H_2O$* . — Durch Titration von  $MgMoO_4$ -Lsg. mit der ber. Menge HCl. — Glasglänzende trikline Kristalle. Daneben scheidet sich ein amorphes Salz aus, wahrscheinlich das Trimolybdat. — Gef. 73.19%  $MoO_3$ , 24.44  $H_2O$  (ber. 73.37, 24.08). WEMPE (*Dissert., 64*).

f)  $MgMoO_4$ . — Auf S. 1028 ist hinter der Formel gleich anzufügen:

α<sup>0</sup>) *Wasserfrei*. — Natürlich jedenfalls als *Belonesia*. — Farblose dünne Nadelchen. Tetragonal.  $a:c = 1:0.6605$ . Schwer schmelzbar. Unl. in HCl. A. u. E. SCACCHI (*Atti Napoli* [II] 1, (1883, gedruckt 1886), Nr. 5; *Z. Kryst.* 14, (1888) 523).

α) *Mit 5 Mol.  $H_2O$* . — Zu S. 1028, Z. 3 von Abschnitt f, α). — 2. Man sättigt die Lsg. von Molybdänsäure mit  $MgCO_3$  und dampft über  $30^\circ$  ein. Die Molybdänsäure darf kein  $NH_3$  enthalten, weil sonst neben α) das Doppelsalz entsteht. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 71). — 3. Man engt [3<sup>a</sup>] ein Gemisch von 40 ccm 23.8%ig.  $MgCl_2$ -Lsg. und 252 ccm 14.3%ig.  $Na_2O, 2MoO_3$ -Lsg. auf dem Wasserbade allmählich stark ein. Die dickfl. sirupöse schwach gelbliche Fl. gibt zuerst kleine farblose Kristalle von f, α), dann warzenförmige Aggregate von  $3Na_2O, 7MoO_3, 20H_2O$  und schließlich aus der noch Mo enthaltenden Mutterlauge chlorhaltige kristallinische Prodd. F. WESTPHAL (*Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin* 1895, 46). Man engt [3<sup>b</sup>] äq. Mengen von  $MgCl_2$ - und Natriummonomolybdat-Lsg. (181.2 ccm 27%ig. Natriummonomolybdat- und 80 ccm 28.8%ig.  $MgCl_2$ -Lsg.) auf dem Wasserbade zur Hälfte ein. WESTPHAL (*Dissert., 53*). — 4. Aus der Mutterlauge von β). WESTPHAL (*Dissert., 53*).

Zu S. 1028, Z. 6 v. u. im Abschnitt f, α). — Nach (3) und (4) prismatische 2 bis 3 mm große Kristalle. WESTPHAL.

Zu S. 1028, Z. 3 v. u. im Abschnitt f, α). — Verliert bei  $80^\circ$  3 Mol.  $H_2O$ . WESTPHAL.

	Berechnet		WYROUBOFF		WESTPHAL			
	von WESTPHAL	von WYROUBOFF	nach (2)	(3 <sup>a</sup> )	Gefunden		(3 <sup>b</sup> )	(4)
$MgO$	14.59	14.60	14.31	14.32	14.29	14.61	14.52	14.32
$MoO_3$	52.56		32.54	52.43	52.83	52.56	52.46	52.74
$H_2O$		32.85						

β) *Mit 7 Mol.  $H_2O$* . — Zu S. 1028, Z. 2 von Abschnitt f, β). — 2. Aus der Mutterlauge von α). WESTPHAL. — 3. An Stelle des erwarteten Tetramolybdats nach der allgemeinen ULLIK'schen Methode [s. S. 906 oben]. WEMPE (*Dissert., 64*).

Zu S. 1028, Z. 4 von Abschnitt f, β). — Rhombisch. Isomorph mit  $MgSO_4, 7H_2O$ . WYROUBOFF. Strahlige Kristallnadeln. WESTPHAL.

Zu S. 1028, Z. 4 v. u. im Abschnitt f, β). — Verliert bei  $80^\circ$  5 Mol.  $H_2O$ . WESTPHAL.

Zu S. 1028, Ende des vorletzten Absatzes:

	WESTPHAL		Gefunden		WEMPE	
	Berechnet	nach	(2)		(3)	
MgO	12.90	12.79	12.96			
MoO <sub>3</sub>	46.45	46.76	46.27	46.98	46.39	

E. *Ammoniummagnesiummolybdate*. a)  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 1029 im Abschnitt E. Dann folgt dieser Abschnitt und darauf:

b) *Mischkristalle von  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$  und  $3\text{MgO}, 7\text{MoO}_3$* .  $\alpha$ )  $3(\text{NH}_4)_2, 7\text{MoO}_3, 3\text{MgO}, 7\text{MoO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$ . — Man mischt Ammoniumparamolybdat-Lsg. mit einem Überschuß von  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. (100 ccm einer 24<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. des ersteren und 25 ccm einer 97.5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. des letzteren). — Kristalle ähnlich  $\beta$ ). — Gef. 5.34 u. 5.50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 4.30 u. 4.15 MgO, 72.22 u. 72.72 MoO<sub>3</sub> (ber. 5.58, 4.28, 72.10). WESTPHAL (*Dissert.*, 35).

$\beta$ )  $5[3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}], 3[3\text{MgO}, 7\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}]$ . — Durch Mischung äq. Mengen Ammoniumparamolybdat und  $\text{MgCl}_2$  (457,3 ccm einer 27<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. des ersteren und 120 ccm einer 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. des letzteren). — Prachtvoll ausgebildete große Kristalle. — Gef. 7.19 und 7.45<sup>0</sup>/<sub>10</sub>  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 3.25 und 3.46 MgO, 75.50 und 75.27 MoO<sub>3</sub> (ber. 7.30, 3.37, 75.51). WESTPHAL (*Dissert.*, 34).

J. *Magnesiummolybdäntartrate*. — Gleich hier hinter lies auf S. 1030:

a) *Allgemeines*. — Gibt man zu Weinsäure allmählich steigende Mengen  $\text{MgMoO}_4$ , so wächst das Drehungsvermögen gleichmäßig für gleiche Teile von hinzugesetztem Molybdat, bis dessen Menge 1 Äq. beträgt. Es nimmt um  $\frac{1}{4}$  größere Abschnitte zu, wenn die gleichen Mengen von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Äq. zugesetzt werden. Die Vergrößerung nimmt dann zwischen  $1\frac{1}{2}$  und 2 Äq. an sich ab und erreicht bei 2 Äq. ihr Maximum. Bei weiterem Zusatz ändert sich das Drehungsvermögen nur noch wenig. D. GERNEZ (*Compt. rend.* 108, 942; *C.-B.* 1889 II, 26).

b)  $\text{MgMoO}_3, \text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Nun folgt Abschnitt J. von S. 1030 mit folgender Ergänzung:

Zu S. 1030, Z. 3 von Abschnitt J. —  $[\alpha]_D^{15} = +603^0$  (bezogen auf Weinsäure,  $c = 3.9112$ ). ROSENHEIM u. ITZIG.

### Molybdän und Aluminium.

A. *Molybdänaluminium*. a) *Darstellung und Allgemeines*. — Zu S. 1031, Z. 2 von Abschnitt A. — In Kristallen sind isolierbar  $\text{MoAl}$ ,  $\text{MoAl}_3$  und  $\text{MoAl}_7$ , als Pulver  $\text{Mo}_4\text{Al}$ .  $\text{MoAl}_2$  besteht aus  $\text{MoAl}_3$  und  $\text{MoAl}$ . L. GUILLET (*Bull. soc. d'encourag.* 101, (1902) II, 232).

Zu S. 1031, Z. 2 v. o. im letzten Absatz. — Man schüttet auf fl. Al ein Gemenge von  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  mit Al-Feilspänen. Durch Verbrennung eines Teils des Al wird eine solche Hitze erzeugt, daß  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  reduziert und die beiden Metalle legiert werden. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 15, 1283; *J. B.* 1896, 545). — Über die Nachteile der Verwendung der Oxyde gegenüber den Sulfiden und Chloriden vgl. COMBES (*Compt. rend.* 122, 1482; *J. B.* 1896, 546), der aber keine Mo-Legierung dargestellt hat.

Zu S. 1031, Z. 6 im letzten Absatz. — Die Entflammungsgrenze hat ein Gemisch, das theoretisch zu  $\text{MoAl}_6$  führt. GUILLET.

Zu S. 1031, Z. 2 und 1 v. u. — O greift bei gewöhnlicher Temp. nicht an, mit Ausnahme von  $\text{MoAl}_6$ , das sich mit dünner Schicht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bedeckt. Bei höherer Temp. erhält man  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$  und nach dem Erkalten blaues Oxyd als Überzug. Am leichtesten oxydiert sich  $\text{Mo}_4\text{Al}$ . In der Kälte wirkt Cl nicht, bei 300<sup>0</sup> bilden sich schnell die Chloride. Sd. W. scheint nicht einzuwirken; gegen 350<sup>0</sup> bilden sich Oxyde von Mo und Al, welche die Kristalle

mit blauer Schicht und weißen Punkten überziehen. Säuren greifen langsam an; so k. konz.  $\text{HNO}_3$ , besonders  $\text{MoAl}$  und  $\text{MoAl}_3$ . Die anfangs braune Lsg. wird nach 3 Stunden rosa, beim Kochen farblos. Mit der Hälfte ihres Vol. W. verd.  $\text{HNO}_3$  scheidet braunes kristallinisches  $\text{MoO}_2$  ab. In verd.  $\text{HCl}$  hinterlassen viele Schmelzen kristallinische Rückstände, die wahrscheinlich aus mehreren Verbb. bestehen. Heiße  $\text{HCl}$  zers.  $\text{MoAl}_3$  und  $\text{MoAl}_4$  schnell. GUILLET (*a. a. O.*, 233 u. 235).

b) *Bestimmte Verbindungen.* — In diesen Abschnitt auf S. 1032 sind bei den einzelnen Verbb. die folgenden Ergänzungen sinngemäß einzufügen:

α)  $\text{Mo}_{20}\text{Al}$ . — Enthält Al als Silicid. GUILLET (*a. a. O.*, 232).

β)  $\text{Mo}_4\text{Al}$ . — Aus 2110 g  $\text{MoO}_3$  und 890 g Al durch Al-Pulver. Al in Körnern gibt  $\text{MoAl}_3$ . Die Schmelze, die stahlgrauen Bruch hat, liefert mit verd.  $\text{HCl}$  ein sehr hartes Pulver von D.<sup>20</sup> 8.10 (ber. 7.73, wenn D. des Mo = 9.01 ist). GUILLET (*a. a. O.*, 233).

γ)  $\text{MoAl}$ . — Aus Gemengen, die zu  $\text{Mo}_2\text{Al}$ ,  $\text{MoAl}$ ,  $\text{MoAl}_2$  und  $\text{MoAl}_3$  führen müßten, durch pulverförmiges Al. — Die aus den Höhlungen genommenen Kristalle sind geriefte, anscheinend quadratische sehr harte Prismen. D.<sup>20</sup> 5.34 (ber. 5.79). GUILLET (*a. a. O.*, 234).

δ<sup>2</sup>)  $\text{MoAl}_3$ . — Aus  $\text{MoAl}_3$  bis  $\text{MoAl}_4$  entsprechenden Gemengen, z. B. 1550 g  $\text{MoO}_3$  und 1450 g Al. — Prächtige Lamellen aus dem König, der ein Haufwerk dieser Kristalle bildet. Ähneln kristallographisch  $\text{WAl}_4$  [S. 1433]. D.<sup>20</sup> 4.45 (ber. 4.18). GUILLET.

ζ)  $\text{MoAl}_7$ . — Aus einem Gemenge, das zu  $\text{MoAl}_6$  führen müßte. — In großen Drusen nadelförmige Kristalle. D.<sup>20</sup> 3.52 (ber. 3.37). Bedeckt sich an der Luft mit einer dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. GUILLET.

		GUILLET				GUILLET	
β)				ζ)			
Mo	93.43	93.61	93.91	Mo	33.69	33.25	33.17
Al	6.57	5.87	5.52	Al	66.31	66.57	66.40
$\text{Mo}_4\text{Al}$	100.00	99.48	99.83	$\text{MoAl}_7$	100.00	99.82	99.57

C. *Ammoniumaluminiummolybdat.*  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Auf S. 1033 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

c) *Mit 22 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Man setzt die Lsg. von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  zu der von Ammoniumparamolybdat und verdunstet die klare Mischung über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Weiße glänzende Täfelchen. E. MARCKWALD (*Über die Molybdate des Co, Ni, Mn, Fe, Al und Cr, Dissert., Basel [Berlin] 1895, 85*).

	Berechnet	MARCKWALD Gefunden	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.55	6.41	6.50
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.29	4.75	4.53
$\text{MoO}_3$	72.54	72.39	72.52

## Molybdän und Silicium.

A. *Molybdänsilicide.* — Gleich hier hinter füge auf S. 1035 ein. — a<sup>0</sup>) *Verschiedenes.* —

Zu S. 1035, Z. 1 von Abschnitt A. — MOISSAN (*Le Four él., Paris 1897, 226*). Erhitzt man ein Gemenge aus 2 Mol.  $\text{MoO}_3$ , 1 Mol.  $\text{SiC}$  und 3 At. C (1%  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  als Flußmittel) 10 Minuten auf  $1720^\circ$ , so scheint eine Rk. zu beginnen. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 748).

b)  $\text{MoSi}_2$ . — Zu S. 1035, Z. 3 von Abschnitt A, b), Ende von Darst. (1). — Die Hälfte des Al wird als Pulver angewendet. Man erhitzt im wagerechten Lichtbogen-Ofen 16 Min. mit 350 Amp. und 70 Volt. Die gepulverte Schmelze wird mehrere Tage mit häufig erneuerter verd.  $\text{HNO}_3$  (1:1 Vol.) (zur Zers. von Eisenborid), der Rückstand mit verd. HFl behandelt, mit W., A. und Ae. gewaschen und getrocknet. Aus dem Prod. mit 62.4% Mo, 34.2 Si, 1.1 Fe, 2.3 B entfernt h. HFl etwas Si und sämtliches Fe. Der von Königswasser nicht angreifbare Rückstand ist l. in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3$  und HFl. O. P. WATTS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **9**, (1906) 106).

Zu S. 1035, Z. 2 des zweiten Absatzes von Abschnitt A, b). — Nach (1) [mit Fe und B verunreinigt] schwarze metallglänzende flache Kristalle. WATTS.

Zu S. 1035, Z. 8 v. u. — Geschm.  $\text{NaNO}_3$  zers. langsam, aber vollständig, geschm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wirkt unter Erglühen. Sd.  $\text{HNO}_3$ , HFl und Königswasser reagieren nicht. WATTS.

Zu S. 1035, Ende. — Zieht man von den oben genannten Zahlen Fe als  $\text{FeSi}_2$  und B als Molybdänborid ab, so entspricht das Verhältnis Mo:Si nahezu der Formel  $\text{MoSi}_2$ . WATTS.

**B. Silicomolybdänsäure.**  $\text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Gleich hier hinter füge auf S. 1036, Z. 1 v. o. ein. — *Bzw. 12-Molybdänkieselsäure.*  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]_y\text{H}_2\text{O}$ . — Ist achtbasisch. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 450). Dies wird durch die Existenz der unl. Salze des Ag und Hg bewiesen. A. ROSENHEIM (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 696). [Vgl. a. weiter unten, unter E.]

a) *Mit 26 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* *Bzw.  $2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 24\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 1036, Z. 2 v. o. — Kann in der Kälte bei Ggw. von  $2\text{BaO}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$  [vgl. unter c)] existieren; entsteht isoliert selbst bei hoher Temp. schwer. H. COPAUX (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 79).

Zu S. 1036 Z. 4 v. o. — Rhomboedrisch wie das Ba-Salz. COPAUX.

c) *Mit 33 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* *Bzw.  $2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 31\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 1036, Z. 10 v. u. — Kristallisiert mit  $2\text{Li}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$  in wechselnden Verhältnissen in der Kälte oder bei  $30^\circ$  zusammen. Verdunstet man in der Kälte die Lsg. des Gemisches mit  $2\text{BaO}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$ , so erhält man isomorphe kristallinische Gemenge  $x[2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 24\text{H}_2\text{O}], (100-x)[2\text{BaO}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}]$ , in denen x zwischen 8% und 50% liegt. COPAUX.

**E. Silicomolybdate.** — Gleich hier hinter füge auf S. 1037 ein. — a) *Allgemeines.* — Während zahlreiche Silicowolframate sich von einer achtbasischen Säure herleiten, sind die meisten Salze der  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  nur vier- oder dreibasisch, und nur die wl. Hg- und Ag-Salze achtbasisch. Die Komplexität des Anions ist so schwach, daß bei den Verss. zur Darst. achtbasischer Salze die Hydroxyl-Jonen der Basen, noch bevor sich ein Salz bildet, das Anion zers. zu  $\text{SiO}_2$  und Polymolybdaten. W. ASCH (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 286); A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 83). Auch durch Behandlung von  $\beta$ ) mit Guanidiniumkarbonat in der Kälte kann kein achtbasisches Salz erhalten werden. ROSENHEIM u. PINSKER.

b) *Des Ammoniums und organischer Basen.*  $\alpha$ ) *Ammoniumsilicomolybdat.* — Siehe Verb. C. auf S. 1036.

$\beta$ ) *Guanidiniumsilicomolybdat.*  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_4\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6], 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man säuert eine Lsg. von 12 Mol.  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{MoO}_4$  und 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit HCl stark an. Quantitative Ausbeute. — Tief gelbe Blättchen. Völlig analog der Verb.  $\text{NH}_4)_4\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6], 6\text{H}_2\text{O}$  von PARMENTIER [S. 1036]. ROSENHEIM u. PINSKER.

Berechnet	ROSENHEIM u. PINSKER		
	Gefunden		
N	7.63	7.43	7.97
MoO <sub>3</sub>	78.39	77.61	77.87
SiO <sub>2</sub>	2.72	2.90	2.66

c) *Andere Silicomolybdate.* — Nun schließt sich Abschnitt E. von S. 1037 bis 1040 mit folgenden Ergänzungen an:

1. *Kaliumsilycomolybdate.* b)  $2K_2O, SiO_2, 12MoO_3, xH_2O$ .  $\gamma$ ) *Mit 18 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 1038, Z. 2 v. u. in diesem Abschnitt. — Gibt bei gewöhnlicher Temp. über BaO 16 Mol. H<sub>2</sub>O ab (gef. 12.34%, ber. 12.5); bei 105° tritt dann kein weiterer Gew.-Verlust ein. Erhitzt man auf 105°, ohne vorher über BaO zu trocknen, so gehen 17 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 13.27%, ber. 13.29) fort. H. COPAUX (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 299).

Zu S. 1038, Ende von Abschnitt 1. — Gef. 14.08% H<sub>2</sub>O (ber. 14.08). COPAUX.

2. *Lithiumsilycomolybdat.*  $2Li_2O, SiO_2, 12MoO_3, 29H_2O$ . — Zu S. 1038, Z. 3 von Abschnitt E, 2. — [S. a. unter B, a) (S. 1527).] — Behält beim Erhitzen auf 105° 5 Mol. H<sub>2</sub>O, nach vorherigem Trocknen in der Kälte über BaO 6 Mol. COPAUX.

4. *Baryumsilycomolybdat.*  $\beta$ )  $2BaO, SiO_2, 12MoO_3, 22H_2O$ . — Zu S. 1039, Z. 4 von Abschnitt E, 4,  $\beta$ ). — L. in dem vierfachen Gewicht von k. W. Gemenge der Lsgg. mit überschüssigem  $2BaO, SiO_2, 12WO_3, 24H_2O$  geben beim Abdunsten zunächst Mischkristalle mit 10% bis 60% der Verb. 4,  $\beta$ ), in denen  $2BaO, SiO_2, 12MoO_3$  24 Mol. H<sub>2</sub>O hat, dann solche mit mehr als 60% der Verb. 4,  $\beta$ ), in denen die Einzelsalze die ursprüngliche Hydrationsstufe besitzen. H. COPAUX (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 80).

$\gamma$ )  $2BaO, SiO_2, 12MoO_3, 24H_2O$ . — Zu S. 1039, Z. 7 v. u. — [S. a. unter 4,  $\beta$ ].]

### Molybdän und Chrom.

B. *Ammoniumchromimolybdat.*  $3(NH_4)_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3, xH_2O$ . — So lies auf S. 1041 im Abschnitt B. und füge dann an. —  $\alpha$ ) *Mit 20 Mol. H<sub>2</sub>O.* — [Nun folgt Abschnitt B. von S. 1041.] — Darauf ist einzufügen:

$\beta$ ) *Mit 26 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man verdunstet das klare Gemisch der Lsgg. von Chromalaun und Ammoniumparamolybdat über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Rosarote quadratische Täfelchen. MARCKWALD (*Dissert.*, 87).

Berechnet	MARCKWALD		
	Gefunden		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	6.23	6.34	6.14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.07	5.67	6.08
MoO <sub>3</sub>	69.01	69.31	69.03

### Molybdän und Wolfram.

*Den letzten Abschnitt auf S. 1043 lies folgendermaßen:*

A. *Molybdänwolfram.* — Man erhält eine an W reiche Legierung aluminothermisch wie bei Wolframchrom [S. 1445].

B. *Molybdändioxydwolfram.* — Es folgt der letzte Abschnitt von S. 1043.

C. *Caliumwolframmolybdat.* — Natürlich als *Pocellit.* — Man erhitzt ein inniges Gemenge von 6 T. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 1 T. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 3 T. CaCl<sub>2</sub> und 2 T. NaCl auf hohe Temp. — Milchweiße durchscheinende diamantglänzende quadratische bis 2 mm große Oktaeder.  $p\{001\}$ ,  $b\{111\}$ ,  $a\{101\}$ .  $a:c = 1:1.5449$ . Härte

etwa 4. D. 4.61. Im konvergenten Lichte doppelbrechend nach einer positiven Achse. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **17**, (1894) 613).

*Powellit.* — In den Seven Devils-Gruben, Idaho, mit schwarzbraunem Granat und silberhaltigem Bornit. — Gelbe, deutlich grünstichige, harzglänzende gerade Prismen mit quadratischer Basis.  $p\{001\}$ ,  $b^{1/2}\{111\}$ ,  $a^1\{101\}$ ,  $m\{110\}$ .  $a : c = 1 : 1.5445$ . D. 4.526. W. H. MELVILLE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **41**, (1891) 138).

	MICHEL	MELVILLE
CaO	26.41	25.55
WO <sub>3</sub>	10.23	10.28
MoO <sub>3</sub>	62.37	58.58
Anderes		5.06
	99.01	99.47

Anderes: 0.16 MgO, 1.65 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.25 SiO<sub>2</sub>, außerdem Spuren von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CuO; S unbestimmt. MELVILLE.

Gustav Haas, A. J. Kieser u. Th. Arendt.

## URAN.

**II. Vorkommen.** A. *Allgemeines.* — Zu S. 1045, Z. 6 dieses Abschnitts. — Verhältnis zwischen U und Ra in aktiven Mineralien:  $1.82 \times 10^7$  bis  $3.74 \times 10^7$ . E. GLEDITSCH (*Rad.* 8, 256; *C.-B.* 1911 II, 1370; *Chem. Ztg.* 35, (1911) 1181). Für das Verhältnis U:Ra ergibt sich für Pechblende und Thorianit nur eine Differenz von 3%, die möglicherweise innerhalb der Versuchsfehler liegt. In (aus Portugal stammendem) Autunit wurde weniger als die Hälfte des nach dem H-Gehalt zu erwartenden Ra gef. F. SODDY u. R. PIRRET (*Phil. Mag.* [6] 20, 345; *C.-B.* 1910 II, 869).

Zu S. 1045, Z. 8 dieses Abschnitts. — Uran spielt bei der Mineralfärbung (entgegen der Ansicht WEINSCHENK's) keine oder nur eine äußerst geringe Rolle. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 369; *C.-B.* 1909 I, 311).<sup>2</sup>

Zu S. 1045, Z. 11 dieses Abschnitts. — C. SCHIFFNER (*Uranmineralien in Sachsen, Freiberg i. S.*). — Das Verhältnis Pb:U beträgt in verschiedenen Mineralien im Mittel 0.046. [Näheres im Original.] A. HOLMES (*Proc. Roy. Soc.* [A] 85, 248; *C.-B.* 1911 II, 784).

B. *Im Besonderen.* a) *Mineralien.*  $\alphaEigentliche Uranmineralien. — In diesem Abschnitt (S. 1045 bis 1048) sind die dort gebrachten Angaben durch die folgenden zu ergänzen:$

*Autunit.* Französischer Autunit. GLEDITSCH (*Compt. rend.* 148, 1451; *Rad.* 6, 165; *C.-B.* 1909 II, 336, 928).

*Blomstrandit.* Von Madagaskar (Ambolotara bei Betafo) mit 26.60%  $U_2O_3$ . A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 33, (1910) 321; *C.-B.* 1911 I, 680). Über ein uralisches Vorkommen von Blomstrandit (mit 3.24%  $UO_2$ ) s. HAUSER u. HERZFELD (*C.-B. Miner.* 1910, 756; *C.-B.* 1911 I, 256).

*Bröggerit.* Dunkle Kristalle aus Borneo, Härte 5 bis 6,  $D.^{16}$  9.057, mit 41.19%  $UO_2$ , 40.91  $UO_3$ , 8.50  $PbO$ , 5.01  $ThO_2$ , 1.56  $Y_2O_3$ , 0.18  $CaO$ , 0.76  $SiO_2$ , 0.90  $FeO$ , 0.52  $H_2O$  und Spuren von  $Bi_2O_3$ ,  $MgO$  und Cuprioxyd. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* 1909, 1203; *C.-B.* 1910 I, 1287). Solcher mit 50.70 bzw. 49.30%  $UO_2$  und 27.28 bzw. 28.38  $UO_3$  enthält auch  $PbO$ ,  $ThO_2$  und Yttererden. K. A. HOFMANN u. W. HEIDEPRIEM (*Ber.* 34, (1901) 914). Enthält etwa 78%  $U_3O_8$ . K. A. HOFMANN u. F. ZERBAN (*Ber.* 36, 3093; *C.-B.* 1903 II, 983).

*Carnotit.* Aus Montrose county, Col., mit 52.25, 54.89, 47.42, 52.28, 54.00%  $UO_3$ . HILLEBRAND u. RANSOME (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 10, (1900) 120) [auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 419, (1910) 305)]. Aus Südastralien mit 2.25%  $U_3O_8$ . T. CROOK u. G. S. BLAKE (*Miner. Mag.* 15, 271; *N. Jahrb. Miner.* 1911 I, 30; *C.-B.* 1911 I, 1244).

*Cleveit.* Im Mittel mit 70%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN.

*Euxenit.* Mit 4.37 bzw. 2.93%  $U_3O_8$ . K. A. HOFMANN u. W. PRANDTL (*Ber.* 34, (1901) 1064). Mit 5 bis 12%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN. Aus dem Sätersdal (Süd-Norwegen) mit 5.95%  $UO_2$ . H. LANGE (*Z. Naturw.* 82, (1910) 7). Von Ambolotara bei Betafo (Madagaskar) mit 16.40%  $UO_2$ . LACROIX.

*Fergusonit.* Mit 1.5 bis 7%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN. Aus Madagaskar mit 6.15%  $UO_2$ . PIRANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 1121; *Z. Kryst.* 48, (1911) 316). Von Morogoro mit 13.60%  $UO_2$ . P. KRUSCH (*Z. prakt. Geol.* 19, 83; *C.-B.* 1911 I, 1319).

*Mackintoshit.* [S. a. bei Th [ds. Handb. VI, 73].] Zus. wahrscheinlich:  $3SiO_2 \cdot UO_2 \cdot 3ThO_2 \cdot 2H_2O$ . C. C. HIDDEN und W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, 98; *J. B.* 1893, 403). Aus Llano County, Texas, mit 22.40%  $UO_2$ . W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 113) [auch bei F. W. CLARKE (*a. a. O.*, 276)].

*Pilbarit.* Im Pilbarit (Formel:  $PbO \cdot UO_3 \cdot ThO_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$ ) von den Pilbaragoldfeldern, W.-A., 27.09%  $UO_3$ . E. S. SIMPSON (*Chem. N.* 102, (1910) 283; *C.-B.* 1911 I, 344).

*Rutherfordin.* In Deutsch-Ostafrika. MARCKWALD (*Landw. Jahrb.* 38, Erg.-Bd. V, 423; *Thiel-Festschrift, Berlin*; *C.-B.* 1909 II, 928).

*Samarokit.* Vom Devils Head Mountain bei Pikes Peak, Col., mit 4.02 bzw. 4.22%  $UO_3$ , eine veränderte Varietät mit 6.20%  $UO_3$ . W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 55; *Proc. Colorado Scient. Soc.* 3, (1888) 38; *Z. Kryst.* 19, (1891) 638) [auch bei F. W. CLARKE (*a. a. O.*, 300)]. Mit 4 bis 17%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN.

*Thorianit.* Aus Ceylon mit 12.33, 11.99%  $UO_3$ . G. S. BLAKE bei W. R. DUNSTAN (*Rep. Miner. Surv. Ceylon* 1904; *Nat.* 69, (1904) 510; *Z. Kryst.* 42, (1907) 319). Über das Vorkommen in Ceylon s. a. GLEDITSCH (*Compt. rend.* 148, 1451; *Rad.* 6, 165; *C.-B.* 1909 II, 336, 928).

*Thorit.* Mit 0.46%  $UO_3$ . BLAKE bei DUNSTAN. Mit etwa 10%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN.

*Thorogummit.* Wahrscheinliche Zus.:  $3SiO_2 \cdot UO_3 \cdot 3ThO_2 \cdot 6H_2O$ . HIDDEN u. HILLEBRAND.

*Uranpecherz.* — In diesem Abschnitt ist auf S. 1048, Z. 2 v. o. hinter „369“ einzufügen; *Landw. Jahrb.* 38, Erg.-Bd. V, 423; *Thiel-Festschrift, Berlin*; *C.-B.* 1909 II, 928. — Ferner ist der Abschnitt durch die folgenden Angaben zu ergänzen. — Über Pechblende von Joachimstal s. GLEDITSCH. Uranpecherz von Lunkwengule im Ulugurugebirge (Bezirk Morogoro, Ostafrika), mit 89.47%  $U_3O_8$ . KRUSCH. — Betrag der Wärmeentwicklung der Pechblende: H. H. POOLE (*Phil. Mag.* [6] 21, 58; *C.-B.* 1911 I, 681).

*Uranylsilikat.* In Deutsch-Ostafrika. MARCKWALD.

β) *Mineralien, in denen Uran als akzessorischer Begleiter vorkommt.* — Dieser Abschnitt auf S. 1048 ist durch die folgenden Angaben zu ergänzen. — *Aeschynit.* Mit etwa 0.31%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN. — *Delorenzit.* Mit 9.87%  $UO_2$ . ZAMBONINI (*Z. Kryst.* 45, 76; *C.-B.* 1908 II, 344). [Näheres s. in ds. Bd., S. 1202.] — *Fluöspat.* 2.03%  $UO_2$  in dem Anteil eines roten grönländischen Fluöspats, der spez. schwerer als 3.19 ist. H. LANGE (*Z. Naturw.* 82, (1910) 23). — *Monazitsand.* Mit etwa 0.9%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN. — *Orangit.* Mit etwa 1%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN. — *Orthit.* Spuren von U in zwei Varietäten des Minerals. TSCHERNIK (*Verh. kais. russ. miner. Ges.* 45, 285; *Z. Kryst.* 47, 292; *C.-B.* 1910 I, 1175). — *Risörit.* Mit 0.1% Uran. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 230; *C.-B.* 1909 I, 397). — *Xenotim.* Mit 0.5 bis 2.5%  $U_3O_8$ . HOFMANN u. ZERBAN. Aus den Goldwäsen von Brindletown (Nord-Carolina) mit 4.13%  $UO_2$  (grün, D.<sup>24.2</sup> 4.68) bzw. 1.73 (braun, D.<sup>24.4</sup> 4.46). L. G. EAKINS bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 419, (1910) 302). — Ein dem Euxenit in gewisser Beziehung ähnliches schwarzes Mineral, D. 4.975, aus der Provinz Batum enthält 11.11%  $UO_2$ . G. P. TSCHERNIK (*Annuaire Géol. Min. Rußl.* 5, (1902) 196; *Z. Kryst.* 39, (1904) 625). — [Über U in Ytrotantalit, Fergusonit, Wöhlerit, Euxenit, Aeschynit, Samarskit s. Abschnitt α) und bei Nb [ds. Handb. VI.]

b) *Gesteine, Bodenarten; auf der Sonne.* — Zu S. 1048, Z. 10 v. u. — Uran und Geologie: JOLY (*Nat.* 78, (1908) 456; *Naturw. Rundsch.* 23, (1908) 631; *C.-B.* 1909 I, 398).

III. *Darstellung und Reinigung.* — Gleich hier hinter ist auf S. 1048, Z. 5 v. u. einzufügen. — a<sup>0</sup>) *Verarbeitung natürlicher Verbindungen.* — Carnotit wird nach POULOT u. VOLLEQUE in  $H_2SO_4$  gelöst und die Lsg. mit  $Na_2CO_3$  gefällt; nach POULOT mit NaCl geröstet, worauf beim Laugen mit  $W. Na_2O \cdot 3UO_3$  zurückbleibt, das in Säuren gelöst, durch überschüssiges  $Na_2CO_3$  in  $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$  übergeführt und durch NaOH als Natriumuranat gefällt wird; nach DOLORRES REFINING Co. in h.  $Na_2CO_3$ -Lsg. gelöst und aus der Lsg. von  $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$  durch NaOH gelbes  $Na_2O \cdot 3UO_3$  gefällt; nach FLECK u. HALDANE mit h. 15 bis 20% ig.  $H_2SO_4$  behandelt und die neutrale Lsg. mit gepulvertem Kalkstein gekocht. J. H. HAYNES (*Mines Min.* 30, (1909) 139).

a) Aus  $UCl_4$  oder aus Verbb. von  $UCl_4$  mit Alkalichloriden. — Zu S. 1049, Z. 17 v. o., Ende von Darst. (2). — Das Verf. ist nicht praktischer als (1). Der Durchführung der beiden Verff. ist die große Hygroskopizität des  $UCl_4$  am meisten hinderlich. J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse 21, Paris 1901, 14*).

Zu S. 1049, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — Man kann auch  $K_2UCl_6$  oder  $Li_2UCl_6$  benutzen und die Dimensionen des Apparates herabsetzen. Z. B. bringt man abwechselnde Lagen von  $K_2UCl_6$  und K in einen durch einen Schraubendeckel verschließbaren Zylinder aus weichem Eisen von 3 cm [mm?] Wandstärke und 2,5 cm innerem Durchmesser. Erhitzt man durch Holzkohlenfeuer, so entwickelt die Rk. so viel Wärme, daß die Röhre rotglühend wird. Die mit A., Eiswasser, A. und Ae. erschöpfte M. ist ein Pulver, das ein wenig Oxyd und Spuren von Alkalimetall einschließt. ALOY.

Zu S. 1049, Ende des ersten Absatzes. — Man kann auch mit schwächeren Strömen unter äußerer Erhitzung arbeiten. Z. B. elektrolysiert man geschm.  $K_2UCl_6$  in H-Atm. mit 12 bis 15 Amp. bei 8 bis 10 Volt. Das U legiert sich mit dem Metall der Elektroden, besonders mit Fe, Al, Cd und Platin. ALOY (*Thèse, 14*). — 5. Die direkte Lsg. der Salze in verschiedenen stromleitenden organischen Fl. (z. B. Aceton), in denen sie ohne Zers. oder Oxydation reichlich unter Auftreten schöner Färbungen l. sind, gibt bei der Elektrolyse dauerhafte Überzüge auf Pt, Ni usw. WOLFRAM-LAMPEN-A.-G. (*D. R.-P. 237014 (1910); C.-B. 1911 II, 410*).

b) Aus Uranoxyden, besonders  $U_3O_8$ . — Zu S. 1049, Z. 4 v. u. [Darst. (1, δ)]. — Man nehme 150 Amp. und 50 bis 60 Volt. Aus einem sehr stark zusammengereiften Gemenge von 100 g  $U_3O_8$  und 10 g Zuckerkohle durch 150 Amp. in 10 bis 15 Min. etwa 25 g U, aus 200 g Gemenge durch 200 Amp. 50 g Metall. Dieses ist im allgemeinen 94- bis 96%<sub>10</sub>ig. Der Gehalt an C steigt mit der Dauer der Operation. ALOY (*Thèse, 10*). — ε) Die Einw. von Retorten-Kohle auf  $UO_2$  findet bei 1480° bzw. 1500° statt. Die mittlere Portion des Prod. wird dabei viel dunkler und backt fest zusammen; sie effervesziert lebhaft beim Erwärmen (unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffgeruch) und wird durch sd. W. langsam zers. Die Ggw. von Metall wurde nur schwer durch mkr. Prüfung nachgewiesen. Ein Überschuß von Kohle verändert die Reduktions-Temp. anscheinend nur wenig, vermindert dagegen die Menge des entwickelten Gases. H. C. GREENWOOD (*J. Chem. Soc. 93, (1908) 1492*).

Zu S. 1049, Anfang von Z. 3 v. u. [Darst. (2)]. — Gibt man ein Gemenge von überschüssigem  $U_3O_8$  und pulvrigem Mg in Porzellanschiffchen in ein Glasrohr und erhitzt in H-Atm. allmählich, so tritt bei Rotglut äußerst heftige Rk. unter teilweisem Fortschleudern der M. und tiefem Angriff der Schiffchen ein. Nach Erkalten in H hinterbleibt ein Gemenge von U, MgO und überschüssigem  $UO_2$ . Das U läßt sich weder durch Schmelzen noch durch chemische Agentien von seiner Gangart trennen. Dasselbe gilt für die Reduktion mit Al [vgl. a. bei U und Al], wenn man ein gut getrocknetes Gemenge von überschüssigem  $U_3O_8$  und sehr feinem Al-Pulver in einem Porzellantiegel hoch aufhäuft, mit etwas  $U_3O_8$  bedeckt und den Tiegel nach und nach erhitzt. Bei heller Rotglut erfolgt lebhaft Rk., aber ohne Fortschleudern, unter so starker Erhöhung der Temp., daß ein Teil der M. schm. ALOY (*Thèse, 11*). Entzündet man einen Al-Draht, der in einem Gemenge von  $Al_2O_3$  und Al-Pulver liegt, so erfolgt kein Umherschleudern wie bei Anwendung des Gemenges von Mg und  $BaO_2$ , aber auch kein Schmelzen. ALOY (*Thèse, 12*).

Zu S. 1049, Z. 1 v. u. — Das  $UO_2$  wird aus  $UO_3 \cdot H_2O$  durch H bei möglichst niedriger Temp. reduziert. Man mengt 100 g mit 10 g Al-Pulver und schichtet ziemlich hoch auf. Nach dem Erkalten unter einer sehr harten Kruste von geschm.  $Al_2O_3$  und überschüssigem  $UO_2$  etwa 20 g U. Aus 200 bis 250 g M. 30 bis 35 g. Bei größeren Mengen führt man die Rk. am besten mit einer kleineren aus und setzt den Rest in kleinen Anteilen zu. Die Menge des Al kann dann kleiner sein als 4 At. auf 3 Mol.  $UO_2$ , am besten 90%  $UO_2$  und 10% Al. ALOY (*Thèse, 11*).

Zu S. 1050, Z. 3 v. o. — Wegen der Heftigkeit der Rk. kann man nicht mehr als 50 g Masse anwenden. ALOY (*Thèse, 13*). — Ein inniges Gemisch von reinem  $Fe_2O_3$  mit 10% Uranioxyd wurde mit Al-Feilspänen (mehr als zur völligen Reduktion der beiden Oxyde erforderlich) völlig trocken durch  $BaO_2$  und Al in Rk. gebracht, und dabei unter einer Schlackenschicht, die U enthielt, eine kompakte Metallmasse erhalten, die aus 97,48% Fe und 2,39% Si (aus der Tiegelmasse) bestand. F. GIOLITTI u. G. TAVANTI (*Gazz. chim. ital. 38 II, 239; C.-B. 1908 II, 1335*). — 3.  $UO_3$  wird durch Ca-Dampf in der Leere

(im Eisenschiff) sehr glatt reduziert. [Apparat s. bei Ti (S. 1207).] Man behandelt mit verd.  $\text{HNO}_3$  (die aber auch U leicht angreift), saugt ab, wäscht tüchtig mit W., später mit A. und trocknet bei  $90^\circ$  bis  $100^\circ$ , oder behandelt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (wodurch eine Spur CaO nicht entfernt wird), dann wie vor und trocknet im Vakuumexsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel 1907, 19.*) — 4. Aus den Oxyden durch ein Gemenge von Carbid ( $\text{CaC}_2$ ) und Silicid (Ferrosilicium). EL. FURNACES & SMELTERS LTD. (*Franz. P. 427537 (1911); Rev. Mét. 8, (1911) Extr., 876.*)

**IV. Physikalische Eigenschaften.** — Zu S. 1050, Z. 5 von Abschnitt IV. — Nach (2) unter III, b) durch Mg schwarzes Pulver. ALOY (*Thèse, 11*). Aluminothermisch aus  $\text{UO}_2$  nach (2) unter III, b) geschn. M. mit glänzendem Bruch, wenig hämmerbar, mit dem Stahl ritzbar. D. unter und nahe an 16.5. ALOY (*Thèse, 12*).

Zu S. 1051, Z. 4 v. o. — Magnetische Eigenschaften des U-Ions: PASCAL (*Compt. rend. 147, 742; C.-B. 1908 II, 1911*). — Analogie zwischen der U- und Th-Reihe in bezug auf die radioaktive Strahlung: O. HAHN u. L. MEITNER (*Physikal. Z. 11, 493; C.-B. 1910 II, 284*).

**V. Chemisches Verhalten.** a) *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Zu S. 1051, Z. 6 des zweiten Absatzes. — Das schwarze Pulver (nach (2) unter III, b)) verändert sich an feuchter Luft. ALOY (*Thèse, 11*). Das geschn. (aluminothermisch aus  $\text{UO}_2$  nach (2) unter III, b)) verändert sich wenig an trockner Luft, wird an feuchter oberflächlich schnell matt. ALOY (*Thèse, 12*).

Zu S. 1051, Z. 3 v. u. im Abschnitt V, a). — Das nach (3) unter III, b) dargestellte verbrennt beim Trocknen unter  $85^\circ$ , wenn es mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., nicht, wenn es mit verd.  $\text{HNO}_3$  gereinigt ist. BURGER.

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 1051, Z. 3 v. u. — U wirkt katalytisch auf die B. von  $\text{NH}_3$  aus N und H (zweckmäßig unter hohem Druck), in Form von Metall, Legierung oder Nitrid; die Wirkung ist schon unterhalb  $500^\circ$  erheblich. F. HABER (*D. R.-P. 229126 (1909); C.-B. 1911 I, 49*).

e) *Gegen Halogene.* — Zu S. 1052, Z. 6 v. o. — F1 wirkt überaus heftig auf metallisches U ein, zunächst unter B. einer schwarzen aufgeblähten M., dann von weißgrünen Prodd., der Hauptsache nach wohl  $\text{UFl}_4$ , die daneben noch O bzw. Oxyfluoride enthalten.  $\text{UFl}_6$  [s. S. 1549] tritt nur in sehr geringen Mengen auf. RUFF mit HEINZELMANN (*Ber. 42, 492; C.-B. 1909 I, 733*).

Zu S. 1052, Ende von Abschnitt e). — Elektrolyt-U [nach (4) unter III, a) (S. 1532)] wird durch J leicht angegriffen. ALOY (*Thèse, 15*).

g) *Gegen Alkalien und Salze.* — Zu S. 1052, Z. 13 v. u. — Gibt mit Kaliumpersulfat-Lsg. ziemlich schnelle Rk. unter Gas-Entw. Ebenso mit Ammoniumpersulfat, doch ist hier die Rk. langsamer. LEVI, MIGLIORINI u. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital. 38 I, 583; C.-B. 1908 II, 482*).

h) *Verschiedenes.* — Absatz 5 auf S. 1052 lies wie folgt:

Peptisation des koagulierten Kolloids von U und Verw. des Prod. zu Glühfäden und Geschossen wie bei W [S. 1401]. Über ein neues Verfahren zur Überführung in den kolloiden Zustand vgl. bei Ti [S. 1210].

i) *Analysen.* — Zu S. 1052, Ende. — Zus. des nach (3) unter III, b) erhaltenen nach BURGER:

U		98.7	98.6	99.0	99.4
Ca	Spur	0.09	Spur	0	0
Fe	1.44	0.93		0.8	

In dem aluminothermisch aus  $\text{UO}_2$  erhaltenen gef. 98.0 (96.3)% U, 0.8 (1.3) Al, 1.2 (2.4) Rückstand (fast ausschließlich  $\text{UO}_2$ ). ALOY (*Thèse, 13*). — Bei Bestrahlung von käuf-

lichem metallischen U mit Kathodenstrahlen wurde die Entw. beträchtlicher Mengen von N beobachtet. Es erwies sich, daß das U 13%  $U_3N_4$  und 1.25% C enthält. W. P. JORISSEN u. A. P. H. TRIVELLI (*Chem. Weekbl.* 8, 59; *C.-B.* 1911 I, 463).

**VI. Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter.** A. *Atomgewicht.* — Zu S. 1053, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — Durch Best. des N im  $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  und des Verhältnisses zu  $UO_2$ . ALOY (*Thèse*, 43).

Zu S. 1053, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Vgl. ferner: CZAPKI (*Z. anal. Chem.* 43, (1904) 200).

C. *Charakter.* — Zu S. 1053, Z. 6 v. u. — Analogie der Verbindungsformen mit der anderer Elemente (Cr, S, P, Sb, Br): OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1909, 175; *C.-B.* 1909 I, 1970).

## Uran und seine Verbindungen im allgemeinen.

**I. Optische Eigenschaften des Urans und seiner Verbindungen.** — Auf S. 1054 schalte vor Z. 4 dieses Abschnitts ein:

A. *Spektrum.* — Die Struktur ist eine Funktion der Intensität der Lichtquelle. F. G. NUTTING (*Astrophys. J.* 23, 64; *Sc. Abstr.* [A] 9, (1906) 200). — Der rote bis grüne Bezirk des *Bogenspektrums* zeigt bei Verwendung von metallischem U sowie von Uranylalzen ein verwachsenes aus zahlreichen meist feinen Linien und einem kontinuierlichen Spektrum bestehendes Band, dessen Auflösung nur mit einem großen Gitter gelingt. Am klarsten erscheint das U-Linienspektrum bei Verwendung von  $(UO_2)Cl_2$ . So werden als intensivste Linien gef.:  $\lambda = 6449.38, 5915.63, 5528.04$  ( $i = 10$ )  $5758.31$  ( $i = 9$ ),  $6395.66, 6017.67, 5493.13$  ( $i = 8$ ),  $5976.48$  ( $i = 7$ ) [andere im Original]. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 119, (1910) 77). Messungen im ultravioletten Bogenspektrum zwischen  $\lambda = 3900$  bis  $4000$  annähernd von LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* 27, (1881) 280; *Phil. Trans.* 178, (1881) 561), zwischen  $\lambda = 2263$  bis  $4695$  genau von EXNER u. HASCHKE (*Wellenlängentabellen*). — Hieran schließt sich Z. 1 bis 8 des zweiten Absatzes auf S. 1054 an; dann folgt: —  $U_2O_3$  gibt ein glattes kontinuierliches Spektrum mit undeutlichen Maxima bei  $2.8 \mu$  und  $3.4 \mu$ . COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* 5, (1908) 173).

Zu S. 1054, Z. 8 des zweiten Absatzes. — Die charakteristischsten *Absorptions*-Banden zeigen einige Uranosalze in verschiedenen Lösungsmitteln, W., Alkoholen, Aceton, Glycerin. Die Ggw. von freier  $HNO_3$  bei  $(UO_2)(NO_3)_2$ , die von  $H_2SO_4$  bei  $(UO_2)SO_4$ , von Essigsäure bei  $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$  oder von HCl,  $CaCl_2$  oder  $AlCl_3$  bei  $(UO_2)Cl_2$  läßt die Uranylbanden intensiver und enger werden. Auch bewirken alle Reagenzien, außer  $HNO_3$ , daß die Uranylbanden gegen Rot verschoben werden;  $HNO_3$  verschiebt stark nach Violett. Ähnlich werden die Uranobanden beeinflusst. Bei Umwandlung von  $(UO_2)(NO_3)_2$  in  $(UO_2)SO_4$  verschoben sich die Uranylbanden ganz allmählich in die Sulfatstellung; weiterer  $H_2SO_4$ -Zusatz verschiebt die Banden noch weiter.  $(UO_2)(NO_3)_2$  zeigt in W. keine, in  $HNO_3$  eine starke Verschiebung. Die  $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ - und  $(UO_2)SO_4$ -Banden werden bei Temp.-Erhöhung nur schwach verschoben. [Näheres siehe im Original.] H. C. JONES u. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* 45, 1, 113; *C.-B.* 1911 I, 1030; *Phil. Mag.* [6] 19, 566; *C.-B.* 1911 I, 2067). Absorptionsbanden von verschiedenen Uranylalzen in demselben Lösungsmittel oder von denselben Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln haben oft verschiedene Wellenlängen, eine Erscheinung, die bei Uranosalzen noch ausgeprägter ist. [Über die Art der Änderung und Einzelheiten vgl. das Original.] W. W. STRONG (*Physikal. Z.* 11, 668; *C.-B.* 1910 II, 868).

Zu S. 1054, Z. 11 des zweiten Absatzes. — Vgl. a. OEFFINGER (*Üb. d. Lichtabsorptionen der Uranylalze, Dissert., Tübingen 1866*), zitiert nach DITTRICH (*Z. physik. Chem.* 29, (1899) 464).

Auf S. 1054 schalte im zweiten Absatz, Z. 11 v. u., vor „Die  $U^{VI}$ -Verbb.“ ein:

B. *Phosphoreszenz.* — Nun folgt der Text von S. 1054, Z. 7. v. u. im zweiten Absatz bis zu dessen Schluß mit den folgenden Ergänzungen. — Zu S. 1054, Z. 8 v. u. im zweiten Absatz. — Bei Uranylacetaten, -tartraten und -oxalaten dauert die Phosphoreszenz bei niedriger Temp. merklich länger als bei gewöhnlicher Temp. Bei  $-193^\circ$  bleiben einige dieser Salze selbst dann noch einige Sekunden leuchtend, wenn man sie aus dem Phosphoro-

skop herausnimmt.  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$  und Autunit phosphoreszieren bei der Temp. des fl. N ein wenig dauernder als bei gewöhnlicher Temp. Dagegen zeigen Sulfate (einfache und doppelte) und  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  keine Änderung der Emissionsdauer. Die Sulfate sind vielleicht bei niedriger Temp. sehr wenig leuchtender, das Nitrat aber erleidet bis  $-190^\circ$  keinerlei Änderung in der Dauer oder Intensität des emittierten Lichtes. J. BECQUEREL (*Compt. rend.* **152**, 511; *C.-B.* **1911 I**, 1347).

Zu S. 1054, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — Phosphoreszenz der Uranylalze bei sehr tiefen Temperaturen: H. u. J. BECQUEREL u. H. KAMERLINGH ONNES (*Compt. rend.* **150**, 647; *C.-B.* **1910 I**, 1866).

Zu Z. 1054, auf der letzten Zeile des zweiten Absatzes. — Pechblende wirkt auf die Phosphoreszenz von gewöhnlicher nicht geglähter Kalkphosphormischung mit Bi- und Tl-Zusatz vernichtend. L. VANINO u. E. ZUMBUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **82**, 193; *C.-B.* **1910 II**, 1117). — Uransalze leuchten beim Schütteln oder Stoßen im Dunkeln auf. Eine Explosion oder Entw. von Gas in W. war nie zu bemerken. SIEMSEN (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 423).

Auf S. 1054 füge vor dem dritten Absatz v. o. ein:

C. *Einwirkung von Licht.* — Die Uranylalze sind lichtempfindlich, die mit organischen Säuren mehr als die mit anorganischen Säuren; mit am meisten Oxalat und Tartrat. C. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 461). Uranylacetat entwickelt im Sonnenlicht ein wenig Gas; das Potential  $\pi_H$  in einer Lsg., die 0.5 Mol.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  und 0.5 Mol.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und eine Platinelektrode enthält, beträgt im Dunkeln  $+0.785$  Volt, im Sonnenlicht  $+0.25$  bis  $0.30$  Volt. Das entwickelte Gas besteht hauptsächlich aus H (nicht aus O, entgegen der Annahme von EULER u. a.). Auch eine Urano-Uranyl-Sulfat-Lsg. zeigt bei Belichtung einen Potentialabfall (um etwa  $0.1$  Volt). Die Potentiale ändern sich bei geometrischer Änderung der Lichtstärke etwa arithmetisch. Die Urano-Uranyl-Sulfat-Elektrode gibt einen guten Helligkeitsmesser. Eine rein molare  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. hat ein höheres Potential als die Acetat-Lsg.; das Licht drückt das Potential stark herab. Die Potentialfälle haben ihren Hauptgrund in den Umsetzungen der U-Verbb., nicht in der H-Entw. Die Lichtpotentiale des Uranoalats sind weniger interessant, weil die Änderungen nur klein sind. E. BAUR (*Z. physik. Chem.* **63**, 683; *C.-B.* **1908 II**, 1447). Die Potentiale der Urano-Uranyl-sulfat-Lsgg. zeigen im Dunkeln völlige Abhängigkeit von der Formel  $\pi = \epsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{UO}_2][\text{H}]^4}{[\text{U}^{IV}]}$ ,

wo  $\epsilon$  der Wert des elektrolytischen Potentials der Urano-Uranyl-Elektrode ist (es ist um  $0.404$  positiver als die Normalwasserstoffelektrode). Alle Elektroden (plattiniert, blank, Netzelektrode) hatten übereinstimmende Potentiale. [Zahlen im Original.] Im Licht [Versuchs-anordnung und Einzelheiten im Original] verschiebt sich das Potential nach der negativen Seite (im allgemeinen nur an blanken Elektroden meßbar). Lichtstärke und Potentialverschiebung stehen in angenähert logarithmischem Verhältnis zueinander. Bei Lsgg. verschiedener Zus. nehmen die Höchstpotentiale mit der Uranyl-Konz. zu, während das Abklingen sich verlangsamt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Anklungung ist der Lichtstärke proportional. Die Anklungungsgeschwindigkeit ist im allgemeinen von den äußeren Umständen unabhängig, dagegen abhängig von Zus., Konz. und Temp. (abnehmend mit zunehmender Temp. und Konz., zunehmend mit abnehmender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz.) [Über den Einfluß von A-Zusatz vgl. das Original.] Beim Uranosulfat ist (infolge seiner elektrolytischen Dissoziation) das Absorptionsverhältnis abhängig von der Konz. Die größte photochemische Wrkg. liegt im Blau und Violett bei den Wellenlängen  $484$  bis  $423$ . N. TITLESTAD (*Z. physik. Chem.* **72**, 257; *C.-B.* **1910 II**, 11). Hierzu s. die Bemerkungen von E. BAUR (*Z. physik. Chem.* **72**, 323; *C.-B.* **1910 II**, 12). Reine Urano-Lsgg. geben keinen lichtelektrischen Effekt, dagegen Uranyl-Lsgg. Im Dunkeln eingestellte Elektroden liefern beim Einbringen in eine belichtete Lsg. keinen Potentialhub. Im Licht tritt eine Aufladung der Elektroden ein. A. SAMSONOFF (*Z. wiss. Phot.* **9**, 12; *C.-B.* **1910 II**, 1021). — Eine Lsg. von Oxalsäure und Uranylalze (Acetat oder Nitrat) zers. sich unter dem Einfluß der im Sonnenlicht enthaltenen ultravioletten Strahlen. Die Lsg. wird als chemisches Photometer empfohlen. [Über die auftretenden Rkk. vgl. das Original.] R. F. BACON (*The Philippine J. of Science* **5**, (1910) 281; *C.-B.* **1911 I**, 620). — Uransalze wirken als Lichtkatalysatoren, indem sie die Einw. von ultravioletten Strahlen auf verschiedene Körper erhöhen oder vermindern. [Einzelheiten im Original.] D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON (*Compt. rend.* **152**, 262; *C.-B.* **1911 I**, 873). — Belichtung ungesättigter Ketone in Ggw. von Uranylalzen: P. PRAETORIUS u. F. KORN (*Ber.* **43**, 2744; *C.-B.* **1910 II**, 1610).

Zu S. 1054, Z. 5 v. o. im dritten Absatz. — B. von symmetrischen Ketonen aus Fettsäuren durch Einw. von rotem und grünem Uranoxyd: SENDERENS (*Compt. rend.* **149**, 213; *C.-B.*

1909 II, 1211). Über die chemischen Umwandlungen von Verbb. im Sonnenlichte bei Ggw. von Uranyl-Verbb. (Sulfat, Acetat, Nitrat usw. oder einer Lsg. von Uranoxyd): NEUBERG (*Biochem. Z.* **13**, 305; *C.-B.* **1908** II, 1485). — Durch Eintragen der Massen in Fluorescein-Uranyl nitrat-Lsg. wird der Leuchteffekt der Bologneser Leuchtsteine nicht beeinflusst. L. VANINO u. E. ZUMBUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **82**, 193; *C.-B.* **1910** II, 1117).

**II. Physiologisches Verhalten des Urans und seiner Verbindungen.** — Zu S. 1054, Z. 12 v. u. — Pharmakologische Wrkg. von Uran: D. E. JACKSON u. F. C. MANN (*Am. J. Physiol.* **26**, 381; *C.-B.* **1910** II, 1234).

*Auf S. 1054 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:*

**IIa. Elektrolyse.** — Bei der Elektrolyse von salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren oder fettsauren Uranylsalzen wird Uran stets an der Kathode als gelbes Uranylhydroxyd oder als violettes Uranouranhydroxyd abgeschieden. C. DITTRICH (*Die Uranylsalze vom physik.-chem. Standpunkt aus betrachtet, Dissert., Leipzig 1899*, 69).

**III. Verwendung des Urans und seiner Verbindungen.** a) *In der Beleuchtungstechnik.* — Zu S. 1055, Z. 2 v. o. — Vgl. hierzu auch bei metallischem U; V, h) [S. 1533]. — Verf. zur Herstellung von Glühfäden aus Uran: E. RUHSTRAT (*D. R.-P.* 238380 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1082).

e) *Verschiedenes.* — Zu S. 1055, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Als Katalysator zur Darst. des  $NH_3$  aus N und H. [S. a. bei metallischem U; V, c), (S. 1533).] HABER (*Z. Elektrochem.* **16**, 244; *Chem. Ztg.* **34**, 345; *C.-B.* **1910** I, 1559).

**IV. Analytisches.** A. *Verwendung in der Analyse.* — Zu S. 1055, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — U-Salze als Phenol-Reagenzien: ORLOW (*Pharmazeft. J.* **41**, 267; *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6**, (1903) 417; *Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 55).

B. *Nachweis.* a) *Im Gang der qualitativen Analyse.* — Zu S. 1056, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Neue Unterscheidungs-Rkk. von Cd-Salzen. LEMERIRE (*Ann. chim. anal. appl.* **14**, 6; *C.-B.* **1909** I, 2017).

b) *Reaktionen.* — Zu S. 1056, Z. 9 v. u. — Uransalze geben selbst in sehr verd. Lsg. mit einer Lsg. von käuflichem Äthylendiamin ein hellgelbes kristallinisches Salz, das sich im Überschuf des Fällungsmittels wieder auflöst. J. A. SIEMSEN (*Chem. Ztg.* **35**, 139; *C.-B.* **1911** I, 757).

Zu S. 1056, Z. 8 v. u. — Uranylsalze geben mit Dioxymaleinsäure braune Färbungen. FENTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *C.-B.* **1908** II, 497).

e) *Qualitative Scheidung von andern Verbb.* — Zu S. 1057, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Von den übrigen Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

C. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — Gleich hier hinter ist auf S. 1057 einzufügen. — Zur gewichts- und maßanalytischen Best. vgl. a. den Sammelbericht von WEBER (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 420).

b) *Sonstige Methoden.* — Zu S. 1057, Z. 2 v. u. im vierten Absatz. — Quantitative Bestimmung. GIOLITTI u. TAVANTI (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 239; *C.-B.* **1908** II, 1335). METZGER u. HEIDELBERGER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 1040; *C.-B.* **1909** II, 1897).

D. *Maßanalytische Bestimmung.* — Zu S. 1057, Z. 4 v. o. im fünften Absatz. — F. IBBOTSON u. S. G. CLARK (*Chem. N.* **103**, 146; *C.-B.* **1911** I, 1529). COY u. BUNZEL (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 367; *C.-B.* **1909** I, 1438). CAMPBELL u. GIFFRIN (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 661; *C.-B.* **1910** I, 1183).

E. *Trennungen.* Von Eisen. — Zu S. 1058, Z. 7 v. o. — Pozzi-Escot (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, 694; *C.-B.* **1909** I, 1607). W. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* **24**, 61; *C.-B.* **1911** I, 686).

Kobalt. — Zu S. 1058, Z. 12 v. o. — Elektrolytisch. J. H. BUCKMINSTER u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1471; *C.-B.* **1911** I, 38).

Nickel. — Zu S. 1058, Z. 21 v. o. — Elektrolytisch. BUCKMINSTER u. SMITH.

Thorium. — Zu S. 1058, Absatz 14. — EBLER (*Z. anal. Chem.* **47**, 665; *C.-B.* **1908** II, 1635).

Zink. — Zu S. 1058, Z. 19 v. u. — Elektrolytisch. BUCKMINSTER u. SMITH.

*Trennung von größeren Gruppen von Metallen.* — Zu S. 1058, Z. 9 v. u. — Quantitative Trennung von den übrigen Metallbasen. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125). — Vgl. ferner den Sammelbericht von WEBER.

## Uran und Sauerstoff.

**I. Uransuboxyde.** — Auf S. 1059 ist hinter Abschnitt C. einzufügen:

D.  $U(OH)_3$  (?). —  $NH_3$  fällt aus salzsaurer Lsg. von  $UCl_3$  [s. a. S. 1115] anfangs braunes Hydroxyd, wahrscheinlich  $U(OH)_3$ , das sich jedoch sofort grün färbt. ROSENHEIM u. LOEBEL (*Z. anorg. Chem.* **57**, 234; *C.-B.* **1908** I, 1150).

**II. Uranooxyd.**  $UO_2$ . a) *Wasserfrei.* a) *Bildung und Darstellung.*  $\alpha^1$ ) *Ohne Reduktionsmittel.* — Zu S. 1059, Z. 8 v. u. — 8. Entsteht vorübergehend aus  $(UO_2)SO_3$  bei beginnender Rotglut in den unteren Schichten und aus  $(UO_2)SO_4 \cdot 3H_2O$  bei heller Rotglut.  $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$  gibt bei trockner Dest. pyrophorisches  $UO_2$ . W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 993 u. 994 [I]).

$\alpha^2$ ) *Mit Reduktionsmitteln.* — Zu S. 1059, Z. 5 v. u., Ende von Darst. (1). — Bildet sich im elektrischen Ofen, wenn die Temp. ungenügend zur Erzeugung des Carbids ist. J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse* Nr. **21**, Paris **1901**, 22).

Zu S. 1060, Z. 13 v. o., Ende von Darst. (5). — So sehr reine kleine Kristalle, deren Größe von derjenigen der Kristalle des  $(UO_2)(OH)_2$  abhängt. ALOY (*Thèse* 23). —  $5^a$ . Durch Erhitzen von orangegelbem  $UO_3 \cdot H_2O$  mit H auf Dunkelrotglut. OECHSNER DE CONINCK (I, 992).

Zu S. 1060, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Durch Zers. von  $(UO_2)Cl_2$  im H-Strom. W. OECHSNER DE CONINCK (I, 163). —  $7^a$ . Man reduziert  $(UO_2)Cl_2$  zweckmäßig durch mäßiges Erhitzen mit pulverförmigem Mg oder Aluminium. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 744; *C.-B.* **1909** II, 141 [II]). —  $7^b$ . Auch durch Erhitzen mit CaO oder  $Ba(OH)_2$  bei Luftabschluß. OECHSNER DE CONINCK.

Zu S. 1060, Darst. (8) im ersten Absatz. — Durch starkes Erhitzen von  $(UO_2)SO_4$  im trocknen H-Strom. OECHSNER DE CONINCK (I, 993).

$\beta$ ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 1060, Z. 9 v. u. — Nach ( $5^a$ ) unter  $\alpha^2$ ) dunkelbraun. OECHSNER DE CONINCK (I).

Zu S. 1060, Z. 7 v. u. — Nach ( $7^a$ ) unter  $\alpha^2$ ) schwarz, nach ( $7^b$ ) braunrot. OECHSNER DE CONINCK (II).

Zu S. 1061, Z. 1 v. o. — Drei andere Best. des Mol.-Gew. gaben mehr als 271, in einem Falle nahe an 272. OECHSNER DE CONINCK (I). Mol.-Gew. im Mittel 270.07 (mit Benutzung der vor Dunkelrotglut quantitativen Einw. von H auf  $(UO_2)Cl_2$ :  $(UO_2)Cl_2 + 2H = 2HCl + UO_2$ ; aus der Rk.  $UO_3 \cdot H_2O + H_2 = 2H_2O + UO_2$  im Mittel von 5 Best. 270.66 (ber. 270.5 ( $U = 238.5$ )). OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **152**, 711, 1179; *C.-B.* **1911** I, 1277, 1795).

$\gamma$ ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 1061, Z. 15 von Abschnitt  $\gamma$ ). — Das nach (8) unter  $\alpha^1$ ) erhaltene pyrophorische geht an der Luft unter Erglühen in schwarzes intermediäres Oxyd  $[U_2O_5]$  über. OECHSNER DE CONINCK (I).

Zu S. 1061, Z. 20 v. u. —  $UO_2$  gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit  $CCl_4$  auf  $250^\circ$   $UCl_4$ . A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865).

Zu S. 1061, Z. 19 v. u. — S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt bei 230° bis 250° in UCl<sub>4</sub> [Näheres dort] über. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 58).

Zu S. 1061, Z. 18 v. u. — Wird beim Erhitzen im luftverdünnten Raum mit Kohle auf elektrischem Wege bei 1490° reduziert. Hierbei tritt infolge der Entw. von CO Druckerhöhung ein. GREENWOOD (*J. Chem. Soc.* **93**, 1483; *C.-B.* **1908** II, 1156).

Zu S. 1061, Z. 11 v. u. — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (etwas HCl enthaltende 11 vol.-%ige Lsg.) hydratiert allmählich zu UO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und oxydiert dann zu UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, woneben sich zeisiggelbes UO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O bildet. Beim Erhitzen bis nahe zum Sdp. treten dieselben Rkk. auf, aber die Oxydation erfolgt schneller und erzeugt überwiegend UO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Sehr verd. HNO<sub>3</sub> beginnt in der Kälte zu hydratieren und löst bei gelindem Erhitzen leicht; in keinem Falle bilden sich Uranihydroxyde, auch nicht, wenn die erwärmte Fl. 24 Stunden stehen bleibt. OECHSNER DE CONINCK (I, 992).

Zu S. 1062, Z. 4 v. o. — Ameisensäure wird durch UO<sub>2</sub> beim Erhitzen katalytisch in Formaldehyd, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zersetzt. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16).

Zu S. 1062, Ende von Abschnitt a). — 3.250 (4.15) g liefern beim Verbrennen in O und Erkalten darin 3.327 (4.288) g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (ber. 3.340 (4.29)). ALOY.

*Auf S. 1062 füge vor Abschnitt b) ein:*

a<sup>a</sup>) *Kolloid.* — Bei der elektrolytischen Reduktion von (UO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> erhält man außer der dunkelgrün gefärbten UCl<sub>4</sub>-Lsg. einen schwarzen glatt in W. l. Nd. Seine sehr dunkel mit einem Stich ins Gelbe gefärbte Lsg. zeigt das Verhalten einer kolloiden Lsg. von UO<sub>2</sub> mit den für ein positives Kolloid typischen Fällungsreaktionen. A. SAMSONOFF (*Z. Chem. Ind. Koll.* **8**, 96; *C.-B.* **1911** I, 1040).

b) *Uranohydroxyde.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu S. 1062, Z. 7 von Abschnitt b, α). — KOH und NaOH lassen sich aus dem Nd. nicht entfernen, wohl aber NH<sub>3</sub> durch eine ziemlich große Zahl von Waschungen bei Luftabschluß. Bei Überschuß von NH<sub>3</sub>, der aber zur Vermeidung der B. basischer Salze nötig ist, geht das Uranohydroxyd sehr leicht in Ammoniumuranat über. ALOY (*Thèse*, 23).

Zu S. 1062, Ende von Abschnitt b, α). — Bei langer Einw. von Sonnenlicht auf eine mit A. versetzte wss. Lsg. von UCl<sub>4</sub>. [Vgl. a. unter Uranooxychloriden, d) auf S. 1552.] ALOY (*Thèse*, 21).

*Auf S. 1062 ist vor b, β), das b, γ) wird, einzufügen:*

β) UO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. — B. aus UO<sub>2</sub> siehe vorher.

γ) UO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Bzw.* U(OH)<sub>4</sub>. — Zu S. 1062, Z. 4 von Abschnitt b, β). — [Vgl. aber unter α) (vorher).] — 2. Man erhitzt eine verd. Lsg. von UCl<sub>4</sub> oder U(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bei Luftabschluß bis zur vollständigen Entfärbung und zum Ausfallen schwarzen basischen Salzes, wäscht einige Male mit sd. W. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ALOY (*Thèse*, 24).

Zu S. 1062, Z. 5 von Abschnitt b, β). — Ziemlich wenig oxydabel. Das feuchte geht (in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen) in reines UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [s. dieses (S. 1540)] über. ALOY.

Zu S. 1062, Ende vom Abschnitt b, β). — Die bei ALOY (*Thèse*, 24) angegebenen Zahlen für die wie oben dargestellte Verb. stimmen mit denen auf S. 1062 überein.

c) *Uranosalze*. — Zu S. 1062, Z. 5 des vorletzten Absatzes. — Die doppelte Umsetzung von  $\text{UCl}_4$  führt meist zu amorphen, bisweilen schlecht definierten Prodd. ALOY (*Thèse*, 24).

Zu S. 1062, Ende des vorletzten Absatzes. — [Über die Darst. krist. Verb. nach ALOY siehe das Phosphat [S. 1556], Chlorophosphat [S. 1557], Oxalat [S. 1136 u. 1558] und Arsenat.]

III. *Uranouranioxyd*. — Gleich hier hinter ist auf S. 1063, Z. 12 v. u. einzufügen:

A<sup>o</sup>. *Allgemeines*. — Elektromotorisches Verhalten von Uranyl-Uranogemengen: LUTHER u. MICHIE (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 826; *C.-B.* **1909** I, 264).

B.  $\text{U}_2\text{O}_5$  (?). *Schwarzes Uranouranioxyd*. — Zu S. 1064, Ende des ersten Absatzes. — S. Als Nebenprod. beim Erhitzen von überschüssigem  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$  mit  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{CaCO}_3$  auf Rotglut. W. OECHSNER DE CONINCK (I, 994).

C.  $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Grünes Uranouranioxyd*. a) *Wasserfrei*. — Zu S. 1064, Z. 16 v. u. — Hier lies  $\alpha^b$ ) *Natürliches*. — Weiter den Absatz „Pechblende“ auf S. 1068, die letzten 6 Zeilen vor  $\beta$ ), und fahre dann fort. — Joachimsthaler Pechblende enthält He neben  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , N und Spuren von O (in einer Probe auch H) in Höhlungen und entwickelt davon 1.11 bis 1.17% beim Mahlen in der Luftleere, R. J. MOSS (*Trans. Dublin Soc.* [2] **8**, (1904) 153; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 318); wohl infolge der durch das Reiben an gewissen Stellen entwickelten Wärme. M. W. TRAVERS (*Nat.* **71**, (1904) 248; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 386).

$\alpha$ ) *Bildung*. — Zu S. 1064, Z. 12 v. u. —  $\text{U}_3\text{O}_8$  von völlig definierter Zus. wird leicht erhalten durch Erhitzen von niederen oder höheren U-Oxyden an der Luft auf  $700^\circ$ . [Zahlenangaben im Original.] H. N. MAC COY u. G. C. ASHMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **26**, (1908) 530).

Zu S. 1064, Z. 10 v. u. — Die zur Bereitung von  $\text{U}_3\text{O}_8$  im Handel befindlichen „reinen“ Uranylsalze enthalten immer größere oder geringere Mengen von Alkalisalzen in Form von Doppelsalzen. So entspricht das reine Uranylacetat von MERCK oder KAHLBAUM der Formel  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und liefert (ebenso verhalten sich andere Uranylsalze mit flüchtigen Säuren)  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  beim Glühen. Um die Ggw. von Alkali in den durch Glühen der Uranylsalze erhaltenen Prodd. zu vermeiden, verfährt man nach (4<sup>a</sup>) oder (4<sup>b</sup>) [s. unten]. F. GIOLITTI u. G. TAVANTI (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 239; *C.-B.* **1908** II, 1335). [Vgl. hierzu die Bestätigung durch ZEHENTER beim Uranylacetat (S. 1134) und die widersprechende Angabe von MAC COY und ASHMAN bei Uranylinitrat (S. 1543).]

$\beta$ ) *Darstellung*. — Zu S. 1065, Schluß des ersten Absatzes. — 4. Durch Glühen von unreinen, Alkali enthaltenden Uranylsalzen [s. oben] im H-Strom und Extrahieren mit W. — 4<sup>b</sup>. Durch Lösen des Pyrouranat enthaltenden Glühprod. in  $\text{HNO}_3$ , Überführen in reines Ammoniumuranat durch eine Reihe von Fällungen mit  $\text{NH}_3$  und Glühen. Nach (4<sup>a</sup>) nicht vollkommen rein, nach (4<sup>b</sup>) vollkommen rein. GIOLITTI und TAVANTI.

$\gamma$ ) *Physikalische Eigenschaften*. — Zu S. 1068, Z. 13 des zweiten Absatzes. — Gleichmäßige Fäden (7 cm Durchmesser, 0.6 bis 0.8 g schwer) haben eine bestimmte konstante Radioaktivität und sind deshalb als Normale für Radioaktivitätsmessungen zu empfehlen [Zahlen im Original]. MC COY u. ASHMAN.

$\delta$ ) *Chemisches Verhalten*. — Zu S. 1069, Z. 4 v. o. —  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  führt bei  $230^\circ$  bis  $250^\circ$  in  $\text{UCl}_4$  (Näheres dort) über. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 58).  $\text{U}_3\text{O}_8$  gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit  $\text{CCl}_4$  auf  $250^\circ$   $\text{UCl}_5$ . A. MICHAEL und A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865). Reagiert mit Calciumoxalat beim Erhitzen im Sinne der folgenden Gleichung:  $2\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{U}_3\text{O}_8 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{CO}_2 + 3\text{UO}_2$ . W. OECHSNER DE CONINCK u. A. RAYNAUD (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, 301; *C.-B.* **1911** I, 1685).

b) *Wasserhaltig.* — Zu S. 1069, Z. 3 v. u. — Für die Anwendung der Methode zur Darst. des Ausgangsmaterials für Uranylhydroxyd stört die Schwerlöslichkeit des Oxalats (0.8% bei 13°). ALOY (*Thèse*, 32).

Zu S. 1070, Z. 5 v. o. — Der violette Nd. geht durch Oxydation sehr leicht in Uranylhydroxyd über, das je nach den Vers.-Bedingungen amorph oder krist. ist. ALOY (*Thèse*, 33).

Zu S. 1070, Ende des ersten Absatzes. — Sehr zahlreiche Analysen lieferten so verschiedene Ergebnisse, daß eine bestimmte Zus. sich nicht feststellen ließ. ALOY.

**IV. Urantrioxyd. Uransäure.  $UO_3$ . Uranyloxyd.  $(UO_2)_O$ .** a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1071, Ende des ersten Absatzes. — 5. Man erhitzt  $(UO_2)SO_4 \cdot 3H_2O$  auf Dunkelrotglut. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1908, 993).

Zu S. 1071, Z. 11 v. o. — Orangefarbenes  $UO_3$  färbt sich, wenn es an der Luft auf Dunkelrotglut erhitzt wird, nach etwa 10 Stunden vorübergehend hellrot; nach weiterem 16stündigen Erhitzen ist es zum größten Teil in die rote Modifikation übergegangen. Letztere entsteht ebenfalls beim schnellen Calcinieren des Nitrats. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1901, 222, C.-B. 1901 I, 1354).

Zu S. 1071, Z. 24 v. o. im zweiten Absatz. —  $UO_3$  gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit  $CCl_4$  auf  $250^\circ$   $UCl_5$ . MICHAEL u. MURPHY JR. Bei der Einw. von  $CCl_4$ -Dämpfen entsteht bei  $360^\circ$  Tetra- und Pentachlorid. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* 150, 175; C.-B. 1910 I, 989).

Zu S. 1071, Ende von Abschnitt a). — L. in Ölsäure [die wasserfreie oder wasserhaltige Verb.]. W. GIBBONS (*Pharm. J.* [3] Nr. 663, 737; *Arch. Pharm.* 221, (1883) 621).

b) *Wasserhaltig.*  $\gamma$ )  $UO_3 \cdot H_2O$ . Bzw.  $(UO_2)(OH)_2$ . *Uranylhydroxyd.* — Zu S. 1072, Z. 9 v. o., Ende von Darst. (3). — So amorph. Jede Spur  $HNO_3$  läßt sich so schwer entfernen. Vorzuziehen ist Darst. (4). ALOY (*Thèse*, 34). — 3<sup>a</sup>. Hierher gehört die Darst. (3) unter  $\delta$ ) auf S. 1072 nach RIBAN. — 3<sup>b</sup>. Durch Oxydation von  $UO_2 \cdot 2H_2O$  [dargestellt nach (2) unter II, b,  $\beta$ ) (S. 1538)] an der Luft. Diese Umwandlung in amorphes  $UO_3 \cdot H_2O$  erfolgt ziemlich langsam. Sie wird sehr erleichtert, wenn man vom violetten Uranouranylhydroxyd [Darst. (4) unter III, C, b) (S. 1069)] ausgeht. ALOY.

Zu S. 1072, Z. 3 v. u. im ersten Absatz, Ende von Darst. (4). — 4<sup>a</sup>. Man erhitzt das violette Uranouranylhydroxyd mit W. bei  $100^\circ$  so lange im offenen Gefäß, bis die M. völlig hellgelb geworden ist. ALOY (*Thèse*, 33).

Zu S. 1072, Ende des ersten Absatzes. — 6. Bildet sich aus  $UO_2$  [s. S. 1538] durch Einw. von k.  $H_2O_2$  neben wenig  $\delta$ ). W. OECHSNER DE CONINCK (*a. a. O.*, 992). — 7. Man erhitzt Uranylnitrat [Näheres s. dort], das bei  $59.5^\circ$  im eigenen Kristallwasser schmilzt und bei  $118^\circ$  siedet, vorsichtig im Sandbad in einer Porzellanschale, wobei die anfangs klare Fl. sich trübt, immer mehr Salpetersäure verliert, schließlich rötlichgelb und endlich eine feste harte M. (größtenteils  $UO_3$ ) wird, die man fein zerreibt, nochmals glüht, bis durch Geruch keine  $HNO_3$  mehr bemerkbar ist und durch anhaltendes Kochen mit W. zers. C. DITTRICH (*Die Uranylsalze vom physik.-chem. Standpunkt ans betrachtet, Dissert., Leipzig 1899*, 5).

Zu S. 1072, Z. 1 im zweiten Absatz. — Nach (3<sup>b</sup>) hellgelb amorph, nach (4<sup>a</sup>) hellgelbe mkr. Kristalle von den auf S. 1073, Z. 4 bis 1 v. u. im ersten Absatz beschriebenen Formen. [Einzelheiten nach BERTRAND im Original.] ALOY.

Zu S. 1072, Z. 2 im zweiten Absatz. — Das krist. bewahrt sein 1 Mol. H<sub>2</sub>O in der Leere und in trockner Luft bei 100°. ALOY.

Zu S. 1072, Anfang des dritten Absatzes. — Das krist. wird durch H zu krist. UO<sub>2</sub> reduziert. ALOY (*Thèse*, 33). UO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O reagiert mit Calciumoxalat bei Dunkelrotglut im Sinne der folgenden Gleichung:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{UO}_3, \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . W. OECHSNER DE CONINCK u. A. RAYNAUD (*Bull. soc. chim.* [4] 9, 301; *C.-B.* 1911 I, 1685). Das amorphe ist ll. in verd. Säuren. ALOY (*Thèse*, 34).

Zu S. 1072, Ende des dritten Absatzes. — Ersetzt in verschiedenen Metallsalzlsgg. die meisten Oxyde und gibt kristallinische Ndd. von gemischten Oxyden oder basischen Salzen. Beim Digeriren mit den Lsgg. von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und AgNO<sub>3</sub> entstehen sehr langsam (oft erst in mehreren Jahren) kristallinische Cupri- und Silberanrate. ALOY.

Zu S. 1072, Ende von Abschnitt γ):

Berechnet	ALOY Gefunden								
	nach (2) [S. 1072]		(3) [S. 1072]		(3 <sup>b</sup> )		(4 <sup>a</sup> )		
UO <sub>2</sub>	88.9	88.7	88.5	88.6	88.7	88.7	88.5	88.6	88.5
H <sub>2</sub> O	5.88	6.0	5.8	5.9	6.5	5.9	6.0	6.0	5.90

Die Zahlen unter (2) und (3) wurden gef. bei Präparaten, die nach MALAGUTI und nach BERZELIUS dargestellt waren. ALOY (*Thèse*, 36).

	DITTRICH (7)				
	nach				
UO <sub>3</sub>	94.11	94.35	94.15	94.08	94.19
H <sub>2</sub> O	5.89	5.62	5.87	5.99	5.82
UO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O	100.00	99.97	100.02	100.07	100.01

δ) UO<sub>3</sub>,2H<sub>2</sub>O. *Bzw.* (UO<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. *Bzw.* H<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1072, Z. 1 des letzten Absatzes. — Nach ALOY (*Thèse*, 33) gehören die Darst. (3), (6), (7) zu γ) [s. a. oben].

Zu S. 1072, letzte Zeile. — 8. Bildet sich aus UO<sub>2</sub> [s. dieses] durch Erhitzen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis nahe zum Sieden in überwiegendem Maße. OECHSNER DE CONINCK. — 9. In der Absicht, Uranisulfat in Nitrat umzuwandeln, wurde eine verd. wss. Lsg. von kristallinischem, frisch bereitetem Uranisulfat mit einer konz. Lsg. von Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bis zur völligen Ausfällung des BaSO<sub>4</sub> behandelt, die Fl. erhitzt, um den Nd. zusammenzuballen, filtriert und das Filtrat sofort auf dem Wasserbade bei 96° bis 97° nahezu zur Trockne verdampft. Der Rückstand war gelbes UO<sub>3</sub>,2H<sub>2</sub>O, gemischt mit sehr wenig orangegelbem UO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. Bei einer Wiederholung wurde ein Gemisch mit UO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O erhalten. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* 148, 1462; *C.-B.* 1909 II, 262).

c) Verbindungen des Urantrioxyds. α) Mit Säuren. Uranylsalze. — Zu S. 1073, Z. 10 v. o. im letzten Absatz. — Über die Reinheit der Handelssalze vgl. bei Uranylacetat (S. 1134), bei den Nachträgen zu U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (S. 1539) und zu Uranylnitrat (S. 1543).

Zu S. 1074, Z. 14 im zweiten Absatz. — Die Uranylsalze ähneln den Salzen des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, denn die Bildungswärmen der Chloride aus den Hydroxyden (UO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O) nähern sich, und Uranylkarbonat kann nicht beständig erhalten werden. ALOY (*Thèse*, 37).

Zu S. 1074, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Über die Multirotation des Rohrzuckers bei Ggw. alkal. Uranylsalz-Lsgg.: GROSSMANN u. ROTHGIESSER (*Ber.* 43, 676; *Z. Ver. Zuckerind.* 1910, 386; *C.-B.* 1910 I, 1498). Über die Lichtempfindlichkeit der Uranylsalze s. S. 1535.

Zu S. 1074, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Wanderungsgeschwindigkeit des  $\frac{1}{2}UO_2$ -Ions bei 25° (Mittelwert): 56. C. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 467).

Zu S. 1075, Z. 20 v. o. — Bei Einw. von  $H_2O_2$  auf wss. Lsgg. der Uranylfluoriddoppelsalze erhält man  $NaFl, UO_2Fl_2$  und  $3KFl, UO_2Fl_2$ , Derivate der Überuransäure,  $NaFl, UO_4, 5H_2O$  und  $K_4U_4Fl_6O_{15}, 4H_2O$  (=  $3(KUO_4Fl) + KUO_3Fl_3, 4H_2O$ ). S. LORDKIPANIDSE (*Sitz. d. russ. phys. Ges. zu St. Petersb.*, 2./15. März 1900; *Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 346).

Zu S. 1075, Z. 11 v. u. —  $(NH_4)_2S$  fällt bei Ggw. von  $NH_2.OH.HCl$  nicht; es geht eine komplexe Hydroxylaminammoniak-Verb. der Uransäure in Lsg. Diese gibt, nach Zerstörung des  $NH_2OH$  durch Br, mit  $NH_3$  Ammoniumuranat. E. EBLER (*Z. anal. Chem.* **47**, 665; *C.-B.* **1908** II, 1635).

Zu S. 1076, Z. 9 v. o. — Bei Mischung von Uranylsalz-Lsgg. und Lsgg. von fettsauren Na-Salzen verschwinden Ionen, wie aus Messungen der Gefrierpunkterniedrigung und der Wärmetönung [Zahlenangaben im Original und bei den einzelnen Verbh.] hervorgeht. Es werden dabei also komplexe Ionen gebildet, die mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit, der Überführung und von Löslichkeits-Bestt. nachgewiesen wurden. Es bildet dabei sehr wahrscheinlich das Uranylacetat, -oxalat und -tartrat mit den entsprechenden Na-Salzen die Na-Salze der komplexen Uranylessig-, -oxal- und -weinsäure. Das Natriumsalz der komplexen Uranyloxalsäure hat dementsprechend die Zus.  $Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2$ . C. DITTRICH (*Die Uranylsalze vom physik.-chem. Standpunkt aus betrachtet, Dissert., Leipzig 1899*, 81; *Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 489). — Dioxymaleinsäure in k. verd. wss. Lsg. gibt Braunfärbung, die durch Säuren aufgehoben wird. H. J. H. FENTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *J. Chem. Soc.* **93**, 1064; *C.-B.* **1908** II, 497). m-Nitrobenzoesäure fällt Uranylnitrat-Lsg. nicht. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). — Über die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Uranylsalzen s. HAUSER (*Z. anal. Chem.* **47**, 677; *C.-B.* **1908** II, 1564). — Mehrwertige Phenole färben die gelben Lsgg. intensiv rot. J. A. SIEMSEN (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 353).

β) *Verbindungen mit Basen. Uranate.* — Gleich hier hinter ist auf S. 1076 einzufügen. — Darst. von Uranaten auf fl. Wege: Man versetzt eine Lsg. von  $(UO_2)Cl_2$  mit einer Lsg. von  $BaCl_2$  (bzw.  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$  oder  $MgCl_2$ ) und einem Überschuß von  $CO_2$ -freiem  $NH_3$ .  $(UO_2)Cl_2 + MCl_2 + NH_3 + 2H_2O = 4NH_4Cl + MUO_4$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 435).

V. Uranperoxyde. b)  $UO_4$ . *Urantetroxyd.* β) *Mit 2 Mol.  $H_2O$ .* — Zu S. 1077, Z. 7 v. o. im Abschnitt β). — 3. Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Urano- und Uranisulfat mit einer schwach salzsauren Lsg. von  $H_2O_2$ . OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 692; *C.-B.* **1909** II, 1126).

Zu S. 1077, Z. 7 v. o. im Abschnitt β) hinter „FAIRLEY“. — Nach (3) hellgelber Niederschlag. OECHSNER DE CONINCK.

## Uran und Stickstoff.

I. Stickstoff-Uran. A. *Uranitrid.*  $U_3N_4$ . — Zu S. 1078, vor die Analysentabelle dieses Abschnitts. — Elektroaktivität von Uranitrid. REMELÉ (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 804; *C.-B.* **1909** I, 123).

II. Uran, Stickstoff und Sauerstoff. C. *Uranonitrat.* — Zu S. 1079, Ende von Abschnitt C. — 3.  $UO_2$  ist ll. in gelinde erwärmter sehr verd.  $HNO_3$ ; Urani-verbh. entstehen nicht. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 992).

D. *Uranylnitrate*. b) *Normal*. — Gleich hier hinter lies auf S. 1079:

( $\text{UO}_2$ )( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>. b<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Durch Erhitzen von  $\gamma$ ) nicht zu erhalten. — 1. In aeth. Lsg. aus der von b<sup>2</sup>,  $\alpha$ ) durch Behandeln mit Na,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$ . Aus der zunächst entstehenden Verb. ( $\text{UO}_2$ )( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>·2 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}$  [s. diese] nicht zu isolieren. Beim Lösen von  $\gamma$ ) in Ae. setzt sich das Kristallwasser als konz. Uranylsalz-Lsg. zu Boden. Zusatz von Na führt zu  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ; Zusatz von  $\text{CaO}$  liefert eine Verb. mit 2 $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und bildet Urante. A. VON UNRUH (*Einw. von trockenem  $\text{NH}_3$  auf wasserfreie Uranylsalze*, *Dissert.*, Rostock 1909, 8). Löst man  $\gamma$ ) in Aethylalkohol, dekantiert die Lsg. von dem am Boden sich absetzenden Kristall-W. und erhitzt zum Kochen, so kann aus der Lsg. die feste Verb. weder durch Eindampfen noch Evakuieren abgeschieden werden. Beim Eindampfen im Ölbad bis zu starker Konz. oxydiert sich der Aethylalkohol zu Valeriansäure, und zers. sich ( $\text{UO}_2$ )( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> in  $\text{U}_3\text{O}_8$  und Stickstoffdioxid. VON UNRUH (*Dissert.*, 14). — 2. Man entwässert b<sup>2</sup>,  $\alpha$ ) bei 170° bis 180° in einem schnellen mit  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen beladenen  $\text{CO}_2$ -Strom. Diesen erhält man, wenn man  $\text{CO}_2$  durch  $\text{HNO}_3$ , D. 1.4, die mit einem Viertel ihres Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 66° Bé versetzt ist, leitet. — Gelbes in W. l. Pulver. MARKETOS (*Soc. chim. de France, Sitzung vom 9. Febr. 1912; Chem. Ztg.* 36, (1912) 393).

b<sup>2</sup>) *Mit  $x$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Die Untersuchungen von LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 58, 103; *C.-B.* 1909 II, 952) und WASILJEFF (*J. russ. phys. Ges.* 42, 570; *C.-B.* 1910 II, 1527) über die verschiedenen Hydrate werden bestätigt von P. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [4] 9, 298; *C.-B.* 1911 I, 1680).

$\alpha$ <sup>0</sup>) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt*. — 1. Man leitet in eine Lsg. von reinem (käuflichem) Uranylнитrat  $\text{H}_2\text{S}$  zur Prüfung auf etwa vorhandene Spuren von Metallen, versetzt das Filtrat mit  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  im Überschuf, fügt nach kurzem Erwärmen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  hinzu, wobei U als Ammoniumdoppelsalz gel. bleibt, während die übrigen Metalle der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe gefällt werden, übersättigt das Filtrat mit  $\text{HCl}$ , entfernt  $\text{CO}_2$  durch Kochen und fällt durch  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  das U als  $\text{UO}_2\text{S}$ . Dann verwandelt man den anfangs braunen Nd. von  $\text{UO}_2\text{S}$  durch einstündiges Kochen in ein schwarzes Gemisch von  $\text{UO}_2$  und S, wäscht zuerst durch Dekantieren, zuletzt auf dem Filter mit w. W., dem man etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zugesetzt hat, tüchtig aus, röstet den Nd. nach dem Trocknen, glüht ihn heftig an der Luft, löst das entstandene Uranouranioxyd in  $\text{HNO}_3$ , filtriert die Lsg. und krist. wiederholt um. C. DITTRICH (*Dissert.*, 4). — 2. Uranylнитrat kann leicht durch Versetzen einer wss. Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$  mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in geringem Überschuf erhalten werden. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1909, 743; *C.-B.* 1909 II, 1410). — 3. Chemisch reines Uranylнитrat von KAHLBAUM ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus W. praktisch frei von irgendwelchen Verunreinigungen. MAC COY und ASHMAN (*Am. J. sci (Sill.)* [4] 26, (1908) 521; *C.-B.* 1909 I, 264). [Vgl. jedoch bei  $\text{U}_3\text{O}_8$  (S. 1539).] — Die durch radioaktive Umwandlung bewirkte Erhöhung der Temp. beträgt weniger als 0.01°. H. GREINACHER (*Ann. Phys.* [4] 24, 79; *C.-B.* 1907 II, 2015). — Beim Versetzen von festem Uranylнитrat mit Essigsäureanhydrid bilden sich nach kurzer Zeit spontan unter starker Erwärmung reichliche Dämpfe von  $\text{NO}_2$ . Bei wenig Anhydrid ist das Rk.-Prod. eine stark gelb gefärbte Fl., bei viel Anhydrid (20 ccm auf 5 g  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ ) bildet sich zunächst eine Lsg., aus der sich unter stürmischer Entw. von  $\text{NO}_2$ -Dämpfen wasserfreies Uranylacetat [s. dieses] bildet. Die Rk. bleibt bisweilen auch bei genauer Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse in der Kälte aus und tritt erst beim Erwärmen ein; günstig auf die sofortige Einleitung der Rk. wirkt die Ggw. von Eisessig oder auch  $\text{HCl}$ . L. VANINO (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 1005).

$\alpha$ <sup>00</sup>) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Entsteht (durch wenig Ca verunreinigt) in Lsg. bei mehrstündigem kräftigen Durchschütteln der äth. Lsg. von  $\alpha$ ) mit trockenem

$\text{CaCl}_2$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 12). — Aus  $\alpha$ ) bei höchstens  $100^\circ$  in einem Strome trockner Luft. — Verliert das 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auch nicht bei langer derartiger Behandlung. Bei höherer Temp. entweicht vielleicht  $\text{N}_2\text{O}_5$ . J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés*, Thèse No. 21, Paris 1901, 43).

$\alpha^{000}$ ) Mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Scheint nicht existenzfähig zu sein. A. WASILJEFF (*J. russ. phys. Ges.* 42, 570; *C.-B.* 1910 II, 1527). Bei der Verb. handelt es sich in Wahrheit um das Hydrat mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . P. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [4] 9, (1911) 297).

$\alpha^{0000}$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man krist. Uranyl nitrat aus konz.  $\text{HNO}_3$  (D. 1.502) um. WASILJEFF. — 2. Man entwässert  $\gamma$ ) im Vakuumexsikkator. Der eintretende Gleichgewichtszustand entspricht der Verb. MARKETOS. Ist das letzte Entwässerungs-Prod. von  $\gamma$ ) in der Leere über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gesamtverlust von 1.3051 bzw. 1.7506 bzw. 1.3439 g des Hexahydrats in 144 Stunden 0.1849 bzw. 0.2464 bzw. 0.1926 g, d. h. 3.96 bzw. 3.96 bzw. 4.00 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . LEBEAU (*a. a. O.*, 300). — 3. Man setzt die aus der äth. Lsg. von  $\gamma$ ) erhaltenen Kristalle bei gewöhnlicher Temp. einem trocknen Luftstrom aus. LEBEAU (*a. a. O.*, 297). — Nach (1) Kristalle, LEBEAU; quadratische Tafeln des rhombischen Systems. WASILJEFF. Nach (3) hellgelber kristallinischer Rückstand. LEBEAU. Stark fluorescierend. Schmp.  $179.3^\circ$ . WASILJEFF. Zers. sich in feuchter Luft bei  $115^\circ$  unter B. von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{UO}(\text{OH})_4$ . LEBEAU (*Soc. chim. de France, Sitzung vom 9. Febr. 1912; Chem. Ztg.* 36, (1912) 393). — L. in rauchender  $\text{HNO}_3$ , aus der die Verb. in gut ausgebildeten Kristallen krist. Löslichkeit in trockenem Ae. 52.39% bei  $7^\circ$ , 54.25% bei  $10^\circ$ . LEBEAU. — Gef. nach (2) nach dem Umkristallisieren aus konz.  $\text{HNO}_3$  0.7046 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  (ber. 0.7067). Nach (3) gef. auf 1 Mol.  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ : 2.04, 2.00 und 2.13 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [4] 9, (1911) 297, 300).

$\alpha$ ) Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1079, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Aus  $\gamma$ ) in trockener Leere oder im trocknen Luftstrom bei  $0^\circ$ . ALOY. — 1<sup>a</sup>. Man trocknet  $\gamma$ ) bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Druck in einer Glocke über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 bis 6 Tage. Gesamtverlust von 1.500 g des Hexahydrats in 600 Stunden 0.1601 g (ber. für 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  0.1608). Praktisch dieselbe Verb. erhält man in der Leere bei Ggw. von nur wenig trocknender Substanz. Gesamtverlust von 2.0534 g des Hexahydrats in 48 Stunden 0.2179 g (ber. 0.2206). [Weitere Zahlen im Original.] LEBEAU (*a. a. O.*, 298).

Zu S. 1079, Z. 7 des vorletzten Absatzes. — Man krist.  $\gamma$ ) aus stark saurer Lsg. um. WASILJEFF.

Zu S. 1079, Z. 8 v. u. im vorletzten Absatz. — 6. Bei mehrstündigem Erwärmen von käuflichem reinen Uranyl nitrat [ $\gamma$ ] auf  $200^\circ$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 8). — 7. Aus  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  im trocknen Luftstrom. VON UNRUH (*Dissert.*, 11).

Zu S. 1079, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Große trikline Kristalle. 1.7753 : 1 : 1.4104;  $\alpha = 85^\circ 35'$ ,  $\beta = 94^\circ 12'$ ,  $\gamma = 81^\circ 44'$ . G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 32, (1909) 340; *C.-B.* 1910 I, 508).

Zu S. 1079, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Schmp.  $121.5^\circ$ . WASILJEFF.

$\gamma$ ) Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1080, Ende des ersten Absatzes. — 3. Reinigung von käuflichem: Dieses enthielt Ammoniumsalze und Spuren von Alkalisalzen. Man erhitzt im Sandbade bis zur fast vollständigen Vertreibung von  $\text{N}_2\text{O}_5$ , dann ziemlich lange auf Rotglut im Platintiegel bis zur völligen Entfernung der Ammoniumsalze, wäscht mehrmals mit verd.  $\text{HCl}$  zur Beseitigung von Alkaliuranaten, löst in  $\text{HNO}_3$ , krist. mehrmals, löst in Ae., verdunstet, nimmt mit W. auf und krist. nochmals. ALOY.

Zu S. 1080, Z. 22 des zweiten Absatzes. — Absorptionsspektrum der Lsg.: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *Am. Chem. J.* **43**, 97, 224; *C.-B.* **1909** II, 961; **1910** I, 2058).

Zu S. 1080, Z. 20 v. u. — Im Sonnenlichte erleiden die Kristalle und die wss. Lsg. nach mehreren Tagen keine merkliche Veränderung. ALOY.

Zu S. 1080, Z. 18 v. u. — Wird über  $H_2SO_4$  in der Leere (14 Tage) fast wasserfrei. VON UNRUH (*Dissert.*, 8). — Dampfspannung über  $H_2SO_4$  [Versuchsordnung im Original] nach E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 69) [c = Konz. der  $H_2SO_4$ -Lsg., t = Zeit in Tagen,  $g_1$  bzw.  $g_2$  = Gewichtsverlust in %  $H_2O$  bzw. in g-Mol.  $H_2O$ ]:

c	30	40	50	60	70	80	90	97
t	10	10	10	20	20	30	30	30
$g_1$	0	0	0	10.71	10.73	14.32	14.37	15.35
$g_2$	0	0	0	2.94	2.99	3.97	4.01	4.00

Über  $H_2SO_4$ -Lsgg. der Konz. 10 und 20 zerfließt das Salz. LÖWENSTEIN.

Zu S. 1080, Z. 17 v. u. — Schmp.  $60.2^{\circ}$ . WASILJEFF.

Zu S. 1081, Z. 2 v. o. — Geht bei Rotglut im  $CO_2$ -Strom vollständig in grünes  $U_3O_8$  über. ALOY.

Zu S. 1081, Z. 3 v. o. — Verliert durch mehrstündiges Erwärmen auf  $200^{\circ}$  3 Mol.  $H_2O$  [vgl.  $\alpha$ ], wird bei höherer Temp. zunächst allmählich, bei  $250^{\circ}$  bis  $300^{\circ}$  völlig zers. unter B. von  $UO_3$  (orangerot). VON UNRUH (*Dissert.*, 8).

Zu S. 1081, Z. 4 v. o. — Die Explosivität der Verb. [Näheres im Original] kann mittelbar durch Radioaktivität verursacht sein, durch welche die innere Reibung der Kristalle erhöht wird. W. IWANOFF (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 297, 499).

Zu S. 1081, Z. 5 v. o. — Löslichkeit in W.:

$(UO_2)(NO_3)_{3/2}, 6H_2O$	Gew.-%	54.90	58.00	62.13	63.01	67.36	72.83	78.05	82.96	86.32
	Temp. in $^{\circ}$	-18.1	-12.1	-2.2	0	+12.3	25.6	36.7	45.2	71.8

Der kryohydratische Punkt liegt bei  $-18.1^{\circ}$  und entspricht der Zus.  $(UO_2)(NO_3)_{3/2}, 28.93 H_2O$ . Die Erstarrungspunkte ungesättigter Lsgg. des Hexahydrats liegen bei:

$(UO_2)(NO_3)_{3/2}, 6H_2O$	Gew.-%	13.80	15.59	21.90	29.96	33.38	41.44	47.45	54.90
	Temp. in $^{\circ}$	-1.6	-2.1	-2.9	-4.4	-6.0	-7.9	-11.2	-18.1

WASILJEFF.

Zu S. 1081, Z. 12 v. o. — Bei der Mischung von 500 g trockenem alkoholfreiem Ae. mit 475 g  $(UO_2)(NO_3)_{3/2}, 6H_2O$  bei etwa  $15^{\circ}$  findet keine Temp.-Erniedrigung, sondern sogar eine Temp.-Erhöhung von  $4^{\circ}$  bis  $5^{\circ}$  statt, woraus zu schließen ist, daß nicht nur Lsg., sondern auch Verbindung des Ae. mit dem Uranyl Salz [s. bei U und C] erfolgt. Diese Lsg. mit gleichzeitiger Vereinigung erfolgt unter Entfernung von  $H_2O$ . Die Menge des sich lösenden Uranyl nitrats ist beträchtlich: bei  $7^{\circ}$  weist die erhaltene Lsg. (bei häufigem Schütteln mit großem Uranyl nitratsüberschuß)  $59\%$   $(UO_2)(NO_3)_{3/2}, 6H_2O$  auf, während die wss. Lsg. bei derselben Temp.  $62.5\%$  enthält. LEBEAU (*Compt. rend.* **152**, (1911) 439; *Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 296).

Zu S. 1082, hinter Z. 7 v. u. — Von einem Aeq.  $(UO_2)(NO_3)_2$  sind 0.036 Aeqq. bei  $65^{\circ}$  hydrolytisch gespalten, wie aus Zuckerinversions-Verss. hervorgeht. [Zahlen im Original.] C. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 457; *Dissert.*, 13). Gefrierpunktserniedrigungs-Verss. ergaben nach DITTRICH (*a. a. O.*, 465 u. 27):

Mol. in 1 l	$1/2$	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/32$
Gefrierpunktserniedrigung, $^{\circ}$	2.967	1.339	0.646	0.329	0.168 $^{\circ}$
Mol.-Gew.	153.4	151.6	148.9	142.5	137.8
Dissoziationsgrad	0.78	0.80	0.82	0.88	0.94

Zu S. 1083, Z. 5 v. o. — Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. WEST u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 537) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

v	4	8	32	128	512	2048
$\mu_v$ 35°	176.0	199.2	233.8	275.4	303.2	349.0
$\mu_v$ 50°	220.1	251.2	298.0	354.6	395.8	460.8
$\mu_v$ 65°	268.3	307.1	372.0	444.7	502.0	585.3

Zu S. 1083, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Beim Vermischen von (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit den Na-Salzen der organischen Säuren findet eine mehr oder weniger starke endotherme Rk. statt, mit Natriumoxalat eine exotherme. [Zahlenangaben im Original.] DITTRICH (*a. a. O.*, 489 und 80).

*Auf S. 1083 ist vor Abschnitt E. einzufügen:*

**Da. Ammoniakhaltige Uranylverbindungen im allgemeinen.** — Alle Uranylsalze vermögen in wasserfreier Zustände mit trockenem NH<sub>3</sub> Verbb. von den Formeln (UO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sub>2</sub>, (UO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>R<sub>2</sub> und (UO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>R<sub>2</sub> zu liefern. Diese Ammonium-Uranyl-Verbb. zeigen untereinander große Ähnlichkeit. Die Diammonium-Verbb. sind gelb, die Triammonium-Verbb. orange, die Tetraammonium-Verbb. dunkelorange gefärbte amorphe Pulver. Die Tetraammonium-Verbb. gehen schon bei gewöhnlicher Temp. unter NH<sub>3</sub>-Entw. in die Triammonium-Verbb. über, die bei gelinder Wärme ebenfalls NH<sub>3</sub> abgeben und dann die sehr beständigen Diammonium-Verbb. bilden. Beim Erhitzen im Röhrchen liefern die Ammonium-Uranyl-Verbb. unter Verfärbung UO<sub>2</sub> und Ammoniumsulfat. Beim Erwärmen im trockenen Luftstrom bildet sich statt des Uranooxyds das Oxyd U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, während die Wandungen des Gefäßes durch Anflüge von Ammoniumsalz beschlagen. Nach der Beständigkeit geordnet ergeben die Tetraammoniumuranyl-Verbb. die Reihenfolge: Sulfat, Fluorid, Nitrat, Acetat, Chlorid, Bromid, Jodid. — In k. W. werden die Ammonium-Uranyl-Verbb. unter Abscheidung eines gelben Nd. zers., während sich die überstehende Fl. nach einiger Zeit gelb färbt. Beim Kochen mit W. wird das Filtrat fast farblos, enthält aber noch geringe Mengen von U. Es bleibt also in beiden Fällen ein Teil des Metalls in l. Verb. Die Umwandlung erfolgt nach den Gleichungen: I. (UO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = (UO<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub> + 2(NH<sub>4</sub>)R, und II. (UO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + (UO<sub>2</sub>)R<sub>2</sub> + 4NH<sub>4</sub>R. Mit fl. NH<sub>3</sub> geben die Di- und Tri- sofort die Tetraammonium-Verbb., die nur unter 10° zu entstehen und zu existieren vermögen. Von Säuren werden die Ammonium-Uranyl-Verbb. unter B. von Uranyl- und Ammoniumsalz leicht gel. Alle Ammonium-Uranyl-Verbb. sind wahrscheinlich Ammoniumsalze, in denen ein Teil des H durch das Uranyl ersetzt ist, z. B. (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. VON UNRUH (*Dissert.*, 42).

**E. Uranyl nitrat-Ammoniak und Ammoniumuranyl nitrat.** — So lies auf S. 1083 im letzten Absatz und füge dann an [Verb. E. auf S. 1083 wird E. d]:

a) (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>. — 1. Man läßt (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O längere Zeit in der Leere stehen. — 2. Man leitet in eine durch Kochen wasserfrei erhaltene Lsg. von (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Amylalkohol trockenes NH<sub>3</sub> bis zur Entfärbung, saugt den eigelben flockigen voluminösen Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab, breitet ihn auf einer Thonplatte aus und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das durch Amylalkohol stark verunreinigte Prod. wird bei häufigem Evakuieren und Erneuern der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allmählich rein, wenn man es 2 Monate im luftverdünnten Raum stehen läßt. — 3. Den nach (2) entstehenden Nd. befreit man durch Kochen mit Ae. von Amylalkohol und läßt den Ae. in der Leere verdunsten. — Gelbes amorphes Pulver. VON UNRUH (*Dissert.*, 16).

	VON UNRUH							
	nach (1)		Mittel		(2)			Mittel
UO <sub>2</sub>	63.21	63.07, 63.07	63.06	63.07	63.05, 63.13, 63.18	63.12		
NO <sub>3</sub>	28.87	28.89, 28.90		28.90	28.95, 28.99, 28.88	28.94		
NH <sub>3</sub>	7.92	7.87, 7.82, 7.74		7.82	7.83, 7.86, 7.87	7.85		
(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2NH <sub>3</sub>	100.00			99.79				99.91
	VON UNRUH							
	(3)							
		UO <sub>2</sub>		62.84, 62.86	Mittel			62.85
		NO <sub>3</sub>		28.86, 28.84				28.85
		NH <sub>3</sub>		7.84, 7.87				7.86
(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2NH <sub>3</sub>								99.56

b)  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . — Aus a) in  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre. Nur ätherhaltig [vgl. unter U und C (S. 1561)] dargestellt. VON UNRUH (*Dissert.*, 19).

c)  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . — Aus a) und fl.  $\text{NH}_3$ . Nur ätherhaltig [vgl. unter U und C (S. 1561)] dargestellt. VON UNRUH (*Dissert.*, 20).

d) *Ammoniumuranyl nitrat*  $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_3$ . — Hier folgt Abschnitt E. von S. 1083 u. 1084.

## Uran und Schwefel.

**II. Uran, Schwefel und Sauerstoff.** A. *Uranoxysulfide*. b)  $(\text{UO}_2)_2\text{S}$ . *Uranyl-sulfid*. — Zu S. 1089, Z. 2 v. u. in diesem Abschnitt. — Zerfällt in der Wärme ganz glatt in  $\text{UO}_2$  und Schwefel. ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 204).

C. *Uransulfate*. b) *Uranosulfate*.  $\beta$ ) *Normal*.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1093, Z. 3 des dritten Absatzes v. u. — Von den beiden existierenden Hydraten mit 8 und mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ist das erstere das beständigere. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 340; *C.-B.* **1910** I, 508). — Über die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Hydraten des Uranosulfats  $\beta^2$ ) und  $\beta^3$ ): GIOLITTI u. BUCCI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 823).

Auf S. 1093 ist vor  $\beta^1$ ) einzufügen:

$\beta^0$ ) *Wasserfrei*. [S. a. unter  $\beta^2$ ) und  $\beta^3$ ) (S. 1094 und 1095).] — Erhitzt man allmählich, so oxydieren sich von beginnender Rotglut an die oberen Schichten zu  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$ , die unteren verlieren  $\text{SO}_2$ , und das  $\text{UO}_2$  geht teils in  $\text{U}_3\text{O}_8$ , teils in  $\text{U}_2\text{O}_5$  über. Reibt man überschüssiges  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$  mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  zusammen, erhitzt einige Minuten auf Rotglut und nimmt die erkaltete M. mit W. auf, so findet sich im Filtrat  $\text{CaSO}_4$ ; Uranylphosphat ist nicht gebildet, aber eine gewisse Menge  $\text{U}_2\text{O}_5$  entstanden. Ähnlich verhält sich  $\text{CaCO}_3$ ; wird das Glühen lange genug fortgesetzt, so bildet sich  $\text{CaUO}_4$  in sehr kleiner Menge. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 993).

$\beta^3$ ) *Mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Zu S. 1096, Z. 6 v. o. — Die Oxydation von Uranosulfat-Lsgg. durch Luft wird durch Zusatz von überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bedeutend verlangsamt, und zwar ist die Geschwindigkeit der Oxydation dem Quadrat der Konzentration der H-Ionen nahezu umgekehrt proportional. [Über das Oxydations-Reduktionspotential vgl. C.-B. und Original.] MAC COY u. BUNZEL (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 367; *C.-B.* **1909** I, 1438).

d) *Uranylsulfate*.  $\beta$ ) *Normal*.  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$ .  $\beta^1$ ) *Wasserfrei*. — Zu S. 1097, Z. 3 von Abschnitt d,  $\beta^1$ ). — Durch mehrstündiges Erhitzen von  $\beta^3$ ) auf  $300^\circ$ . A. VON UNRUH (*Einw. von trockenem  $\text{NH}_3$  auf wasserfreie Uranylsalze*, *Dissert.*, Rostock **1909**, 39).

Zu S. 1097, Ende von Abschnitt d,  $\beta^1$ ). — Entwickelt bei starkem Erhitzen im trocknen H-Strom  $\text{SO}_2$  und hinterläßt schwarzes  $\text{UO}_2$  [s. dieses]. OECHSNER DE CONINCK. Unl. in Ae., Benzol, Amylalkohol usw. VON UNRUH (*Dissert.*, 30).

$\beta^3$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Zu S. 1098, Z. 6 des zweiten Absatzes. — Absorptionsspektrum der Lsg.: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *Am. Chem. J.* **43**, 97, 224; *C.-B.* **1909** II, 961; **1910** I, 2058).

Zu S. 1098, Z. 7 des zweiten Absatzes. — Verliert bei  $105^\circ$  bis  $110^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei höherer Temp. ein wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; bei Dunkelrotglut bildet sich  $\text{UO}_3$ , bei Hellrotglut  $\text{UO}_2$ , das bei dieser Temp. allmählich unter einige Zeit dauerndem Erglühen in  $\text{U}_3\text{O}_8$  übergeht. OECHSNER DE CONINCK.

Zu S. 1098, Z. 22 v. u. — Zerfällt beim starken Erhitzen mit H in schwarzes braunstichiges  $\text{UO}_2$  nach:  $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2 = \text{UO}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . OECHSNER DE CONINCK (*a. a. O.*, 992).

Zu S. 1099, Z. 9 v. o. — Gefrierpunktserniedrigungs-Best. ergaben nach C. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 465; *Dissert.*, 27):

Mol. in 1 l	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
Gefrierp.-Erniedr. °	0.968	0.479	0.256	0.134	0.074°
Mol.-Gew.	430.0	390.7	347.8	324.5	290.3
Dissoziationsgrad	-0.14	-0.06	0.05	0.13	0.26

Zu S. 1099, Z. 10 v. o. — Elektrische Leitfähigkeit ( $\nu$  = Verd. in l, bezogen auf 1 g.-Äq. des Salzes,  $\mu$  = Äq. Leitfähigkeit (Mittelwert aus 2 Best.)) nach DITTRICH (*a. a. O.*, 453 u. 11):

$\nu$	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
$\mu$	10.69	13.22	16.02	19.23	23.89	30.01	38.91	49.92	63.55	79.89	96.98	122.8	142.0

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. WEST u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* **34**, (1910) 537) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

$\nu$	16	32	128	512
$\mu_{\nu}$ 35°	90.1	115.9	155.0	219.0
$\mu_{\nu}$ 50°	110.5	130.5	185.0	264.3
$\mu_{\nu}$ 65°	131.3	162.8	213.7	303.7

— Bei mehrwöchiger Einw. von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$  auf die wss. Lsg. findet merkliche Umsetzung statt. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 295, 838; *C.-B.* **1909** II, 1529).

**III. Uran. Schwefel und Stickstoff.** C. *Uransulfat-Ammoniak*e und *Ammoniumuransulfate*. — So lies im letzten Absatz auf S. 1102.

b) *Uranylsulfat-Ammoniak*e und *Ammoniumuranylsulfate*. — So lies auf S. 1103 unter b) und fahre dann fort:

b<sup>1</sup>)  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot x\text{NH}_3$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>*. — Durch mäßiges Erwärmen von  $\beta$ ). — Gelbes Pulver. — Gef. 67.53 u. 67.56 (Mittel 67.45)%  $\text{UO}_2$ , 23.83 u. 23.85 (Mittel 23.84)  $\text{SO}_4$ , 8.41 u. 8.39 (Mittel 8.40)  $\text{NH}_3$  (ber. 67.62, 23.91, 8.47). VON UNRUH (*Dissert.*, 40).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub>*. — Man bringt  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  in eine  $\text{NH}_3$ -Atm., wobei es sofort fahl gelb, später schön gelb, nach 24 Stunden orangefarben wird, vorteilhaft unter ganz schwachem Erwärmen und läßt das Prod. (vermutlich Gemenge von  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator, bis der Geruch nach  $\text{NH}_3$  verschwunden und das Gewicht konstant ist. — Gef. 64.37 u. 64.81 (Mittel 64.59)%  $\text{UO}_2$ , 22.98 u. 22.87 (Mittel 22.92)  $\text{SO}_4$ , 12.14 u. 12.13 (Mittel 12.14)  $\text{NH}_3$  (ber. 64.88, 22.93, 12.19). VON UNRUH (*Dissert.*, 39).

$\gamma$ ) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>*. — Durch Behandeln von wasserfreiem  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  oder  $\alpha$ ) oder  $\beta$ ) mit fl.  $\text{NH}_3$  im Weinhold'schen Gefäß. — Tief orangefarbenes amorphes Pulver. Beständiger als alle die entsprechenden Halogen-Verbb. — Gef. bei 5° 62.27 u. 62.22 (Mittel 62.25)%  $\text{UO}_2$ , 21.98 u. 21.90 (Mittel 21.94)  $\text{SO}_4$ , 15.49 u. 15.49  $\text{NH}_3$  (ber. 62.35, 22.04, 15.61). VON UNRUH (*Dissert.*, 40).

b<sup>2</sup>) *Ammoniumuranylsulfate*. — Nun folgt der Abschnitt b) von S. 1103.

## Uran und Fluor.

**I. Uranfluoride.** A. *Allein.* c) *Urantetrafluorid. Uranfluorid.*  $\text{UF}_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Zu S. 1107, Z. 21 v. u. — 1°. Wird bei der Darst. von  $\text{UF}_6$  [siehe dieses] aus  $\text{UCl}_5$  und  $\text{Fl}$  gebildet. — Ausbeute 0.70 bzw. 0.65 statt 0.68 bzw. 0.65 g. O. RUFF u. A. HEINZELMANN (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 69 [II]).

Zu S. 1107, Z. 5 v. u. — Rein smaragdgrün. RUFF u. HEINZELMANN.

d) *Uranhexafluorid. Uranifluorid.*  $\text{UFl}_6$ . — Zu S. 1108, hinter Z. 1 dieses Abschnitts. — Die Angabe DIRTE's [die von ihm angegebene Bildungsweise ist mit 1. zu bezeichnen] beruht auf einem Irrtum. [Vgl. unten bei B. die Angabe von SMITHELLS.] RUEF u. HEINZELMANN (II, 63). — 2. Aus  $[\alpha]$   $\text{UCl}_5$  durch Einw. von Fl in einem durch  $\text{CO}_2$ -A.-Gemisch gekühlten Platinrohr. [Apparatur im Original.] Ausbeute etwa 30% der Theorie. O. RUFF mit A. HEINZELMANN (*Ber.* 42, (1909) 495 [I]).  $[\beta]$  Die Rk. erfolgt nach der Gleichung  $2\text{UCl}_5 + 5\text{Fl}_2 = \text{UFl}_4 + \text{UFl}_6 + 5\text{Cl}_2$ . Man stellt in einem MOISSAN'schen Apparate Fl dar, leitet es in ein mit  $\text{UCl}_5$  beschicktes Platinrohr und sorgt durch Einschaltung einer leeren vertikalen Kupfervorlage als Staubfang dafür, daß mit dem Fl kein NaFl (das zur Entfernung der vom Fl mitgerissenen HFl dient) in das Platinrohr gelangt, wo es sonst das entstehende  $\text{UFl}_6$  in Form einer sehr beständigen Doppel-Verb. bindet. Über dem vorderen, das  $\text{UCl}_5$  (etwa 3 g) enthaltenden Teile des 60 cm langen, 1 cm weiten, am Ende auf 0.3 cm verjüngten Platinrohrs bringt man einen etwa 20 cm langen Kühler an, der während der Fluorierung des  $\text{UCl}_5$  mit A.- $\text{CO}_2$ -Mischung auf  $-40^\circ$  bis  $-50^\circ$  gehalten wird. Hinter diesem befindet sich auf demselben Rohr noch ein zweiter, etwa 30 cm langer Kühler mit einer ebensolchen Kältemischung, um zu verhindern, daß das äußerst leicht flüchtige  $\text{UFl}_6$  zu früh in die nun folgende, an das verjüngte Ende angeschlossene, auf  $-78^\circ$  gekühlte Glasvorlage gelangen kann, in der es mit dem Glase reagieren würde. Die Glasvorlage ist gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit durch ein Trockenrohr mit geschm. KFl geschützt und gestattet auch, den Verlauf des Prozesses zu verfolgen. Nimmt die Menge des in der Vorlage als hellgelbe Fl. sich sammelnden Cl nicht mehr zu, so ist die Rk. beendet, bei Betreibung des Fl-Apparats mit etwa 4 Amp. in etwa einer Stunde. Zur Trennung des gebildeten  $\text{UFl}_6$  vom  $\text{UFl}_4$  läßt man nach Entfernung der Kühler das Platinrohr zunächst Zimmer-Temp. annehmen, verschließt das weitere Ende mit einem passenden, zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchen und destilliert das  $\text{UFl}_6$  in eine in fl. Luft befindliche Glasvorlage, die an das verjüngte Ende des Platinrohrs angeschlossen ist und mit Hilfe eines seitlichen Ansatzes durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert werden kann. Man evakuiert bis etwa 15 mm und läßt dann durch das (nunmehr abgebrochene und mit Schlauch und Quetschhahn versehene) Glasröhrchen scharf (mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) getrocknete Luft, etwa 100 Blasen in der Minute, eintreten. [Weitere Einzelheiten über die Apparatur im Original.] Bei der sofort beginnenden, zweckmäßig durch gelindes Erwärmen des Platinrohrs beförderten Destillation scheidet sich das  $\text{UFl}_6$  neben etwas gelbem festen Cl als kristallinisches Sublimat in der Vorlage ab. Nach Beendigung der Destillation (etwa 30 Minuten) sperrt man den Hahn nach der Luftpumpe ab, bringt die Vorlage in ein A.- $\text{CO}_2$ -Gemisch von  $-33^\circ$ , verdoppelt die Geschwindigkeit des eingesaugten Luftstroms, pumpt nochmals kurze Zeit zur Entfernung von Spuren von Cl und  $\text{SiFl}_4$ , gleicht durch Lufteinlassen den Druck im Apparate aus, bringt nach Entfernung der Kältemischung schnell auf Zimmer-Temp. und füllt die Substanz in tarierte Platinröhrchen um. [Näheres darüber im Original.] Im Platinrohr verbleibt bei richtigem Arbeiten rein smaragdgrünes, von Cl und 6-wertigem U völlig freies  $\text{UFl}_4$ . Ausbeute 36% und 38% (ber. 42.4). RUFF u. HEINZELMANN (II, 67). — 3. Wird auch aus  $\text{UCl}_5$  und wasserfreiem HFl gebildet [Näheres im Original], läßt sich so aber kaum in reinem Zustande erhalten. Gar kein  $\text{UFl}_6$  wird gebildet, wenn man Fl in eine Suspension von  $\text{UCl}_5$  in fl. Cl längere Zeit, etwa eine Stunde, einleitet. RUFF u. HEINZELMANN (II, 71). — 4. Man bringt zwischen das Platinrohr [s. (2)], das hier nur am hinteren verjüngten Ende einen  $\text{CO}_2$ -Kühler (etwa  $-70^\circ$ ) trägt, und in dessen vorderem Ende ein etwa 12 cm langes Porzellanschiffchen mit etwa 1.8 g  $\text{UCl}_2$  sich befindet, und die kupferne Staubfangvorlage des Fl-Entwicklungsapparats [s. bei (2)] ein kleines Glasgefäß, das etwa 1 bis 2 ccm völlig trocknes fl. (als Katalysator dienendes) Cl enthält und mit A.- $\text{CO}_2$ -Gemisch auf  $-78^\circ$  gekühlt wird. Nach Entwicklung eines kräftigen Fl-Stroms und Andichten des Platinrohrs leitet man die Rk., nachdem Kühler und Glasvorlage mit A.- $\text{CO}_2$ -Gemisch gekühlt sind, durch mäßiges Erwärmen der die Spitze des Porzellanschiffchens tragenden Stelle des Platinrohrs ein. Die Rk. ist

(bei 1.8 g  $UC_2$  und  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Amp. im Fl-Entwickler) nach etwa dreiviertel Stunden beendigt, worauf man noch etwa 10 Minuten weiter Fl entwickelt und dann das gebildete  $UF_6$  wie bei (2) destilliert. Ausbeute 85 und 94%. RUFF u. HEINZELMANN (II, 72). — Nach (2,  $\alpha$ ) farblose (bis schwach gelbliche, RUFF u. HEINZELMANN (II, 80)) glänzende monokline Kristalle, mit schwacher Doppelbrechung und schiefer Auslöschung im polarisierten Licht. RUFF, HEINZELMANN (I, II). D.<sup>20.7</sup> 4.68, Mol.-Vol. 75.4. DD. in sd. S (448°) 11.7 (ber. 12.16), Mol.-Gew. 338 (ber. 352.8), wonach der Dampf bei der angegebenen Temp. aus einzelnen Mol. besteht. RUFF u. HEINZELMANN (II, 80). Raucht stark an der Luft. RUFF, HEINZELMANN (I, II). Sublimiert beim Erhitzen ohne zu schmelzen, unter vermindertem Druck schon bei Zimmer-Temp. Zeigt bei 20° schon mehr als 10 mm Dampfdruck. RUFF mit HEINZELMANN (I). Dampfdruck bei 0° 48 mm, 20° 129 mm, 56° 760 mm. Mittlere Verdampfungswärme zwischen 42° und 57°: 29.4 cal. für 1 g  $UF_6$ , 10360 cal. für 1 Mol. Schmp. 69.2°, Dampfdruck dabei etwa 2 Atm. RUFF u. HEINZELMANN (II, 75). — Sehr hygroskopisch. Chemisches Verhalten der Dämpfe des  $UF_6$ : H reduziert schon in der Kälte sofort zu  $UF_4$  unter B. von HFl. Trockne Luft, O, N, Cl, J,  $CO_2$  wirken nicht ein; fl. Cl (ebenso Br) löst beträchtlich. S bildet  $US_2$  und  $UF_4$  unter gleichzeitiger Entw. eines farblosen übel riechenden Gases, das sich in einer mit fl. Luft gekühlten Vorlage zu einer weißen pulvrigen, bei  $-135^\circ$  schm., bei  $-40^\circ$  sd. M. kondensieren läßt (wahrscheinlich handelt es sich um ein neues Schwefelfluorid). P reduziert schon in der Kälte, amorpher C, As und Si beim Erwärmen zu  $UF_4$  unter B. von  $PFl_5$ ,  $CF_4$ (?),  $AsFl_3$ ,  $SiFl_4$ . Na bedeckt sich mit einer weißen Haut und reagiert beim Erwärmen unter Feuererscheinung; Cu und Ag werden erst beim Erwärmen schwach angegriffen; stärker reagieren beim Erhitzen Pb (das schon in der Kälte seinen Metallglanz verliert), Sn, Zn, Fe und Al; Hg überzieht sich schon in der Kälte mit einer dicken grauen Haut; Pt und Au wirken weder in der Kälte noch in der Wärme erheblich. — Die Verb. reagiert mit Glas schon bei Ggw. von Spuren  $H_2O$ , das wohl katalytisch wirkt, unter B. von  $SiFl_4$  und einem Uranoxyfluorid. RUFF, HEINZELMANN (I; II, 80). — Gibt mit trockenem Benzol (ebenso Toluol und Xylol) unter Zischen HFl mit gleichzeitiger Abcheidung von C und B. einer mit verd. Säuren H entwickelnden U-Verb., mit A. oder Ae. in lebhafter Rk. HFl und Abscheidung von gelbem  $(UO_2)F_2$ . — Fast unl. in  $CS_2$ ; reagiert aber mit trockenem  $CS_2$  langsam, indem es unter Übergang in  $UF_4$  oberflächlich grün färbt; bildet mit feuchtem  $CS_2$  in ziemlich lebhafter Rk. ein übel riechendes, an  $S_2Cl_2$  erinnerndes Gas. Unl. in Paraffinöl, das die Verb. langsam unter C-Abscheidung zers. L. in W. mit gelblich grüner Farbe. L. in symmetrischem Tetrachloraethan (bestes Lsg.-Mittel für die Verb.), Chloroform,  $CCl_4$ , Nitrobenzol. — Die wss. Lsg. gibt mit  $NH_3$  Ammoniumuranat und  $NH_4Fl$ .  $NH_3$ -Gas färbt die gelbe Lsg. in Tetrachloraethan grün unter gleichzeitiger Ausscheidung einer flockigen Substanz, die vierwertiges U, Fl,  $NH_3$  enthält und im Gegensatz zu  $UF_4$  ll. in verd.  $H_2SO_4$  ist. NO färbt die Lsg. blaugrün. CO ist ohne Wrkg.  $AsCl_3$  fällt einen rostbraunen Nd., l. im Überschuß des Fällungsmittels. RUFF u. HEINZELMANN (II, 80).

	RUFF u. HEINZELMANN			
	nach	(2, $\alpha$ )		(2, $\beta$ )
U	67.6	68.2		67.9 68.1
Fl	32.4	21.8	31.9	31.4 31.5
$UF_6$	100.0	100.0		99.3 99.6

B. *Uranifluorid-Fluorwasserstoff*.  $UF_6, 2HF$ . — Zu S. 1108, Z. 8 dieses Abschnitts. — Die von DITTE angegebene Rk.-Gleichung entspricht nicht den Tatsachen, vielmehr entstehen allein  $UF_4$  und  $UO_2F_2$  (ohne B. von H) nach der Gleichung:  $U_3O_8 + 8HF = UF_4 + 2UO_2F_2 + 4H_2O$ . SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 125).

II. **Uran, Fluor und Sauerstoff**. B. *Uranylfluorid*.  $(UO_2)F_2$ . a) *Wasserfrei*. — Zu S. 1109, Z. 1 v. o. — 5. Man engt käufliches Uranylacetat auf dem Wasserbad wiederholt mit  $HF$  ein, dampft nach völliger Verdrängung der Essigsäure mehrmals mit  $W.$ , schließlicb zur Trockne ein und stellt längere Zeit in den Vakuumexsikkator. — Gelbes Pulver. A. VON UNRUH (*Einw. von trockenem  $NH_3$  auf wasserfreie Uranylsalze, Dissert., Rostock 1909*, 37).

Zu S. 1109, Z. 8 v. o. — Unl. in Ae. und Amylalkohol. VON UNRUH.

III. **Uran, Fluor, Stickstoff und Sauerstoff**. — Gleich hier hinter lies auf S. 1110:

A<sup>0</sup>. *Uranylfluorid-Ammoniak*.  $(UO_2)F_2, xNH_3$ . a) *Mit 2 Mol.  $NH_3$* . — Bei mäßigem Erwärmen von b) unter Aufhellen der Farbe. — Gelbes Pulver. — Gef. 78.87 u. 78.94 (Mittel 78.91)%  $UO_2$ , 10.95 u. 10.98 (Mittel 10.97)  $F$ , 9.82 u. 9.82 (Mittel 9.82)  $NH_3$  (ber. 79.04, 11.06, 9.90). VON UNRUH (*Dissert., 38*).

b) *Mit 3 Mol.  $NH_3$* . — Man läßt trocknes  $NH_3$  auf  $(UO_2)F_2$  einwirken, wodurch die M. sofort gelb und nach einigen Stunden orangerot wird, und läßt im Exsikkator, bis der  $NH_3$ -Geruch verschwunden ist und das Gewicht konstant bleibt. — Orangerotes Pulver. — Gef. 75.19 u. 75.16 (Mittel 75.18)%  $UO_2$ , 10.45 u. 10.44 (Mittel 10.45)  $F$ , 13.91 u. 14.05 (Mittel 13.98)  $NH_3$  (ber. 75.31, 10.54, 14.15). VON UNRUH (*Dissert., 37*).

c) *Mit 4 Mol.  $NH_3$* . — Aus fl.  $NH_3$  und  $(UO_2)F_2$  oder a) oder b) im Weinholdschen Gefäß. — Tief orangerotes amorphes Pulver. Beständiger als die entsprechenden Cl- und Br-Verbb. — Gef. bei 0° bis 5° 71.81 u. 71.82 (Mittel 71.82)%  $UO_2$ , 9.99 u. 9.96 (Mittel 9.98)  $F$ , 17.88 u. 17.91 (Mittel 17.90)  $NH_3$  (ber. 17.92, 10.07, 18.01). VON UNRUH (*Dissert., 38*).

## Uran und Chlor.

I. **Uranchloride**. B.  $UCl_4$ . *Urantetrachlorid. Uranochlorid*. a) *Darstellung von kristallisiertem  $UCl_4$* . — Zu S. 1112, Z. 4 v. o., Darst. (3). — Man braucht  $UCl_4$  nicht von oxydischen Prodd. abzudestillieren, wenn die Temp. nicht zu hoch ist. Man erhitzt  $UO_2$  oder  $U_3O_8$  auf 230° bis 250° in  $S_2Cl_2$  und läßt in trockenem Cl erkalten. S setzt sich in der Röhre über den Schiffchen ab. In diesen bleibt fast das gesamte  $UCl_4$ . Selbst bei beträchtlichen Mengen  $UO_2$  oder  $U_3O_8$  bilden sich keine oxydischen Prodd. Das Verf. ist dem mit Cl und  $SCl_2$  vorzuziehen. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **11**, (1910) 58).

Zu S. 1112, Z. 11 v. o., Darst. (5). — Ist am leichtesten rein zu erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von  $UO_2$  mit  $CCl_4$  auf 250°. A. MICHAEL u. A. MURPHY JR. (*Am. Chem. J.* **44**, 384; *C.-B.* **1910** II, 1865).

γ) *Eigenschaften*. — Zu S. 1112, Z. 4 des letzten Abschnitts. — Die Schmelze leitet den elektrischen Strom unter Zers. vorzüglich, auch unter H. Die Ausbeute an U ist spärlicb, wohl wegen sekundärer B. eines niedrigen Chlorids. Darauf deutet, daß der nach der Elektrolyse bleibende Rückstand sich in  $W.$  mit tief dunkelroter Farbe löst. Diese Lsg. wird unter Durchlaufen verschiedener Farbentöne bald grün und gibt mit  $NH_3$  einen im ersten Augenblick schwarzen Nd., der bald unter Entw. von H grün wird. Das U scheidet sich als eisengraues Pulver, das u. Mk. unregelmäßige Umriss- oder skelettartige Gebilde zeigt, in der Schmelze und in baumartigen Auswüchsen, die an der Luft bald messinggelb anlaufen, an der Platindrahtkathode ab. W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 106).

Zu S. 1113, Z. 8 des zweiten Absatzes. — Bei der Zers. durch W. entstehen HCl und (je nach den Vers.-Bedingungen)  $\text{UO}_2, \text{UCl}_4$  und  $5\text{UO}_2, \text{UCl}_4$  [s. diese]. J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés*, Thèse No. 21, Paris 1901, 19).

Zu S. 1113, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — HCl vermehrt die Löslichkeit in Wasser. ALOY (Thèse, 29).

Zu S. 1113, Ende des Abschnitts B. — Gef. nach (3) aus  $\text{UO}_2$  (und  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) 62.88 (62.64)% U, 37.22 (37.37) Cl (ber. 62.68, 37.32), BOURION; nach (5) 37.2% Cl (ber. 37.2). MICHAEL u. MURPHY JR.

D.  $\text{UCl}_6$ . *Uranhexachlorid*. — Zu S. 1115, Z. 2 dieses Abschnitts. — 1. Man behandelt Uranoxyde im versiegelten Rohr mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . G. M. ROSS (*Bull. Colorado School of mines*, März 1909; *Metall.* 7, (1910) 7). — 2. Ist am leichtesten rein zu erhalten bei mehrstündigem Erhitzen von  $\text{UO}_3$  bzw.  $\text{U}_2\text{O}_8$  mit  $\text{CCl}_4$ . MICHAEL u. MURPHY JR. — Nicht flüchtig. Zers. sich beim Erwärmen. W. zers. unter B. von  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$ . ROSS. — Gef. 42.5% Cl (ber. 42.6). MICHAEL u. MURPHY JR.

III. Uran, Chlor und Sauerstoff. A. *Uranooxychloride*. — Gleich hier hinter ist auf S. 1116, Z. 1 v. o., einzufügen:

a)  $\text{UO}_2, \text{UCl}_4, \text{H}_2\text{O}$ . — Man dampft  $\text{UCl}_4$ -Lsg. in trockner Leere bei tiefer Temp. ein, löst den nicht kristallisierbaren zerfließlichen grünen Rückstand in A., fügt Ae. im Überschuß hinzu, wäscht den Nd. mehrmals mit wasserfreiem Ae. und trocknet schnell in der Leere. — Hellgrüner kristallinischer Nd. Zl. in W. Die Lsg. krist. nicht und läßt beim Erhitzen ein schwarzes basisches Salz fallen. ALOY (Thèse, 19).

	Berechnet	ALOY Gefunden		
U	71.4	71.8	71.0	71.5
Cl	21.1	20.9	21.1	21.2

c)  $5\text{UO}_2, \text{UCl}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Zu 1116, Darst. (1) unter III, A, c). — Konz. man  $\text{UCl}_4$ -Lsg. durch Erhitzen, so wird sie braun und läßt ein schwarzes Pulver fallen. BERZELIUS. Verd. man die Fl. genügend und erhitzt sehr gelinde, so ist der Nd. kristallinisch; bei plötzlicher Steigerung der Temp. amorph und voluminös. ALOY (Thèse, 20). — Sehr wenig oxydabel. Unl. in W. Waschen mit h. W. führt in  $\text{UCl}_4$  über. ALOY.

	Berechnet	ALOY Gefunden		
U	74.9	75.8	75	
Cl	7.3	7.8	6.9	
$\text{H}_2\text{O}$	9.4	9.5	9.3	9.3

Zu S. 1116, Darst. (2) unter III, A, c). — S. aber unter d).

Auf S. 1116 ist am Schluß von Abschnitt III, A. anzufügen:

d) *Von wechselnder und unbestimmter Zusammensetzung*. — Verfährt man nach (2) unter c), so wechselt die Zus. des Nd. mit den Vers.-Bedingungen, besonders mit der Konz. der Fl. ALOY (Thèse, 20). — Fügt man A. zu wss.  $\text{UCl}_4$ -Lsg., so fällt unter dem Einfluß des Sonnenlichts ein amorphes Oxychlorid von schlecht definierter Zus., während der A. in Aldehyd übergeht. Bei zu langer Einw. des Sonnenlichts bildet sich am Rohr ein schwarzer fast völlig aus Uranhydroxyd bestehender Anflug. ALOY (Thèse, 21).

B. *Uranylchlorid*.  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$ . a) *Wasserfrei*. — Zu S. 1116, Z. 9 von Abschnitt B. — 3. In amyalkoh. Lsg.: Man dampft käufliches Uranylacetat in einer Porzellanschale zuerst mit HCl, bis sämtliche Essigsäure verjagt ist,

dann 4 bis 6 mal mit W. zur Trennung von überschüssiger HCl auf ein kleines Vol. ein, löst die in der Leere nach kurzer Zeit erhaltenen gelbgrünen fluoreszierenden Tafeln in Amylalkohol und befreit durch Kochen völlig von Wasser. VON UNRUH (*Dissert.*, 21).

Zu S. 1116, Z. 12 von Abschnitt B. — Bei trockner Aufbewahrung sehr beständig. [Verhalten der Lsg. s. unter b, δ).] OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1904, 836). Schm. bei beginnender Rotglut und leitet dann den elektrischen Strom gut (bereits von HITTORF beobachtet) unter Abscheidung von kristallinischem schwarzen  $UO_2$ , unl. in HCl. HAMPE.

Z. S. 1116, Z. 15 von Abschnitt B. — Über die Einw. von  $NH_3$  auf die äth. Lsg. und auf die wasserfreie amyalkoh. Lsg. siehe  $(UO_2)Cl_2 \cdot 2NH_3 \cdot C_4H_{10}O$  auf S. 1147 und 1562.

b) *Wasserhaltig.* δ) *Wäßrige Lösung von  $(UO_2)Cl_2$ .* — Zu S. 1118, Z. 4 dieses Abschnitts. — Gefrierpunktserniedrigungs-Best. ergaben nach C. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* 29, (1899) 465; *Dissert.*, 27):

Mol. auf 1 l	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
Gefrierp.-Erniedr. <sup>o</sup>	2.926	1.338	0.651	0.331	0.170
Mol.-Gew.	130.5	129.4	127.1	122.2	117.6
Dissoziationsgrad	0.81	0.83	0.85	0.90	0.95

— Elektrische Leitfähigkeit ( $v =$  Verd. in l, bezogen auf 1 g-Äq. des Salzes,  $\mu =$  Äq. Leitfähigkeit (Mittelwert aus 2 Best.)) nach DITTRICH (*a. a. O.*, 453 u. 10):

$v$	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
$\mu$	74.94	83.76	90.62	97.85	104.4	111.2	119.6	128.0	137.9	149.5	164.3

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. WEST u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* 44, (1910) 536) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

$v$		4	8	32	128	512	2048
$\mu_v$	35 <sup>o</sup>	220.4	253.5	301.4	342.0	379.4	418.5
$\mu_v$	50 <sup>o</sup>	274.6	318.9	380.3	439.4	491.1	546.8
$\mu_v$	65 <sup>o</sup>	333.2	387.8	473.2	548.5	610.6	693.7

Zu S. 1118, Ende von Abschnitt δ). — Fügt man zur Lsg.  $AgNO_3$ -Lsg. in sehr geringem Überschuß, filtriert von dem käsigen Nd., der U enthält, und verdampft die Fl. auf dem Wasserbade, so enthält der Rückstand  $(UO_2)(NO_3)_2$ , rotes basisches Nitrat in geringer Menge und sehr wenig Uranylsilbernitrat. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1909, 743).

C. *Verbindungen mit Chlorwasserstoff.* a)  $(UO_2)Cl_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ . *Uranylchlorid-Chlorwasserstoff.* — Zu S. 1118, Z. 3 des dritten Absatzes. — 2. Man leitet HCl längere Zeit in eine stark konz. auf 0<sup>o</sup> gehaltene Lsg. von  $UCl_4$ . Letzteres geht zunächst in Uranichlorid über. — Gelbe spiegelnde Kristalle. ALOY (*Thèse*, 30).

Zu S. 1118, Ende von Abschnitt C, a):

	Berechnet	ALOY Gefunden	
U	57.7	57.1	57.5
Cl	25.5	25.7	25.6
			57

Auf S. 1118 ist am Ende anzufügen:

c) *Uranylperchlorat.*  $(UO_2)(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ . α) *Mit 4 Mol.  $H_2O$ .* — Aus β) bei 100<sup>o</sup> über  $P_2O_5$ . — Gelb. Schm. bei 110<sup>o</sup> unter Zers. und hinterläßt einen roten Rückstand von  $UO_3$  und Uranichlorid. R. SALVADORI (*Soc. chim. ital.*, 4. und 18. Febr. 1912; *Chem. Ztg.* 36, (1912) 513).

3) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man behandelt Kaliumuranat mit der ber. Menge verd. Perchlorsäure, filtriert von KClO<sub>4</sub> ab, engt die gelbe Fl. stark ein, filtriert und läßt über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stehen. — Gelbe prismatische Kristalle. Schm. bei 90° in seinem Kristallwasser, das auch bei 100° festgehalten wird. Bei 110° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gehen 2 Mol. H<sub>2</sub>O fort. SALVADORI.

**IV. Uran, Chlor und Stickstoff.** B. *Uranylchlorid-Ammoniak.* b) (UO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub> (?). — Zu S. 1119, Ende von Abschnitt B, b). — Entsteht jedenfalls aus (UO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> und fl. NH<sub>3</sub>. Nur ätherhaltig dargestellt. [Vgl. unter U und C (S. 1562).]

## Uran und Brom.

**I. Uranbromide.** B. UBr<sub>4</sub>. *Urantetrabromid. Uranobromid.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1120, Z. 16 von Abschnitt B, a). — VON UNRUH (*Dissert.*, 28) erhielt nach (1) und (2) ein Gemisch von (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> und UBr<sub>4</sub>.

Zu S. 1120, Schluß des ersten Absatzes von Abschnitt B, a). — Unl. in Alkohol. VON UNRUH (*Dissert.*, 28).

**II. Uran, Brom und Sauerstoff.** — So lies auf S. 1121, Z. 1 unter Weglassung von „auch Stickstoff“.

A. *Uranyl bromid.* (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1121, Z. 2 v. o. — In Lsg. durch Behandeln von Verb. b) mit Amylalkohol, Dekantieren vom Kristallwasser und Erhitzen zum Sieden. — (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·2C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O verliert in der Leere die größte Menge des Äthers. VON UNRUH (*Dissert.*, 29). [Vgl. auch (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·2C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (S. 1563).]

Zu S. 1121, Schluß von Abschnitt A, a). — L. in Äther. VON UNRUH (*Dissert.*, 28).

b) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 1121, Z. 8 von Abschnitt b). — 4. Man engt Uranylacetat mit HBr, darauf wiederholt mit W. auf dem Wasserbad ein und läßt die verd. schwach rote Lsg. in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einige Tage eindunsten. VON UNRUH (*Dissert.*, 26).

Zu S. 1121, Z. 10 von Abschnitt b). — Gelbgrüne leicht zerfließliche große tafelförmige Kristalle, die sich nach kurzer Zeit durch Br-Ausscheidung schön rot färben. VON UNRUH.

Zu S. 1121, Z. 8 v. u. im Abschnitt b). — Die wss. Lsg. färbt sich beim Konzentrieren dunkler und schließlich unter Abscheidung von Br rot. VON UNRUH.

Zu S. 1121, Schluß von Abschnitt b). — Gef. nach (4) 48.61 u. 48.59% UO<sub>2</sub>, 28.67 u. 28.61 Br. VON UNRUH.

*Auf S. 1121 füge hinter Abschnitt B. ein:*

**III. Uran, Brom und Stickstoff.** A. *Uranyl bromid-Ammoniak.* (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·xNH<sub>3</sub>. a) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* — 1. Man setzt (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O [S. 1563] einem trocknen Luftstrom aus. So fast frei von Ae. — 2. Man leitet trocknes NH<sub>3</sub> in eine wasserfreie Amylalkoh. Lsg. von (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> [s. oben], wäscht den Nd. mit Ae., der frei von W. und A. ist, und vertreibt den Ae. (nahezu vollständig) im warmen Luftstrom. — Eigelb. — Gef. nach (2) 58.27 u. 58.29% UO<sub>2</sub>, 34.32 u. 34.33 Br, 7.24 u. 7.26 NH<sub>3</sub> (ber. 58.33, 34.37, 7.30). VON UNRUH (*Dissert.*, 30).

b) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub>.* — Man bringt Verb. a) längere Zeit in eine NH<sub>3</sub>-Atm., dann bis zur Gewichtskonstanz und zum Verschwinden des NH<sub>3</sub>-Geruchs in die Leere. — Gef. 56.16 u. 56.09% UO<sub>2</sub>, 33.05 u. 33.10 Br, 10.47 u. 10.52 NH<sub>3</sub> (ber. 56.27, 33.16, 10.57). VON UNRUH (*Dissert.*, 31).

c) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>.* — Durch Behandeln von Verb. a) oder möglichst ätherfreiem (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> mit fl. NH<sub>3</sub> im Weinhold'schen Gefäß. — Tief orangefarbenes, amorphes Pulver. Nur unterhalb 5° unzers. haltbar. — Gef. 54.24 und 54.30% UO<sub>2</sub>, 31.93 u. 31.95 Br, 13.55 u. 13.54 NH<sub>3</sub> (ber. 54.35, 32.03, 13.62). VON UNRUH.

B. *Ammoniumuranylchlorid.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Nun folgt Abschnitt C. von S. 1121.

## Uran und Jod.

II. **Uran, Jod und Sauerstoff, auch Stickstoff.** — Diesen Abschnitt auf S. 1122 und 1123 lies folgendermaßen:

A. *Uranyljodid.* (UO<sub>2</sub>)J<sub>2</sub>. *Wasserfrei.* a) *Fest.* — Kann wie (UO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> und (UO<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> nicht dargestellt werden, da weder Joddampf noch HJ ein glühendes Gemenge von UO<sub>2</sub> und C verändern. VON UNRUH. — Einw. von J-Dämpfen bei verschiedenen Temp. auf UO<sub>2</sub> hat keinen großen Erfolg. ALOY. — 1. Durch Eintragen von Uranylacetat in wss. HJ erhält man eine Lsg. von (UO<sub>2</sub>)J<sub>2</sub>, die sich jedoch in UO<sub>2</sub>, J und HJ zers., wenn man sie unter Zusatz von W. auf dem Wasserbade zur Trennung von Essigsäure und überschüssigem HJ erwärmt und konz. Läßt man die stark verd. Lsg., aus der die Essigsäure verjagt ist, in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten, so tritt nur teilweise Zers. ein. Nach einigen Tagen scheiden sich Kristalle ab. VON UNRUH (*Dissert.*, 32). — 2. Man entwässert (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis etwa zu (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, löst in wasserfreiem Ae., setzt dazu eine Lsg. vom trockenem BaJ<sub>2</sub> in Ae. in geringem Überschuß, trennt die rote Lsg. vom ausgefallenen Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und verdunstet in der Leere nach Zusatz von abs. A., der die Verdunstung regelmässiger macht. ALOY (*Thèse*, 30). — Nach (1) 2 bis 3 cm lange, außen durch Zers. in J und UO<sub>2</sub> dunkel gefärbte Nadeln, die beim Zerschneiden im Innern fluoreszierende gelbgrüne Farbe zeigen. VON UNRUH. Nach (2) rote kristallinische M. An der Luft unter Freiwerden von J zers. ALOY. Durch A. oder Ae. wird die zers. Schicht abgelöst, doch tritt an der Luft alsbald wieder Zers. ein. VON UNRUH. Zerfließlich. Die gelbe wss. Lsg. krist. beim Konzentrieren nicht. Ll. in A., Ae. und Benzol. ALOY. — Eine Analyse war wegen der starken Verunreinigung mit J nicht möglich. VON UNRUH.

		ALLOY	
	nach	(2)	
UO <sub>2</sub>	51.7	51.5	51.4
J	48.3	48.3	48.4
(UO <sub>2</sub> )J <sub>2</sub>	100.00	99.8	99.8

b) *In Lösung.* — 1. Man löst die nach (a) dargestellten Kristalle in Ae., nachdem Verunreinigungen, hauptsächlich J, durch kurzes Schütteln mit Ae. entfernt sind, schüttelt die Lsg. zur Trennung von W. mit trockenem, oft erneuertem CaCl<sub>2</sub> tüchtig durch, filtriert und entfernt durch allmählichen Zusatz von Na in kleinen Stücken den Rest des W., gel. CaCl<sub>2</sub> und sämtliches J als NaJ. — 2. Zu einer frisch bereiteten Lsg. von HJ setzt man entweder eine äq. Menge oder einen Überschuß von UO<sub>3</sub>, filtriert im letztern Falle vom Ungelösten, schüttelt die Lsg. mit Amylalkohol im Scheidetrichter tüchtig durch, trennt die wss. Lsg. von der amyalkoh. und befreit diese durch Kochen vollständig von W. — Nach (1) gelbe Lsg., die nach kurzer Zeit braun wird. VON UNRUH (*Dissert.*, 33).

B. *Uranjodate und -perjodate.* — Nun folgt Abschnitt II, A. von S. 1122 u. 1123.

C. *Uranyljodid-Ammoniak und Ammoniumuranyljodid.* a) *Uranyljodid-Ammoniak.* (UO<sub>2</sub>)J<sub>2</sub>·xNH<sub>3</sub>. a) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* — 1. Bei längerem Verweilen von (UO<sub>2</sub>)J<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O in der Leere oder im trocknen Luftstrom.

So fast rein. — 2. Man leitet in wasserfreie amyalkoh. Lsg. von  $(\text{UO}_2)_2\text{J}_2$  [S. 1555] trockenes  $\text{NH}_3$ , saugt den Nd. ab, wäscht mit Ae. und treibt den Ae. durch einen trockenen Luftstrom aus. — Gelber Nd. — Gef. nach (1) 48.23 u. 48.37 (Mittel 48.30)%  $\text{UO}_2$ , 45.39 u. 45.07 (Mittel 45.23) J, 5.94 u. 5.91 (Mittel 5.93)  $\text{NH}_3$  (ber. 48.53, 45.39, 6.08); nach (2) 46.90 u. 46.95 (Mittel 46.93)%  $\text{UO}_2$ , 43.98 u. 43.96 (Mittel 43.90) J, 8.80 u. 8.81 (Mittel 8.81)  $\text{NH}_3$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 35). [Die Analysenzahlen zu (2) stimmen nicht für  $\alpha$ ), sondern für  $\beta$ ). PETERS.]

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — [Vgl. a. bei  $\alpha$ .] — Man bringt  $\alpha$ ) in eine  $\text{NH}_3$ -Atm. und läßt bis zum Verschwinden des  $\text{NH}_3$ -Geruchs im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator. — Orangerotes Pulver. — Gef. 46.93 u. 46.96 (Mittel 46.95)%  $\text{UO}_2$ , 43.87 u. 43.89 (Mittel 43.88) J, 8.74 u. 8.77 (Mittel 8.76)  $\text{NH}_3$  (ber. 47.09, 44.06, 8.85). VON UNRUH (*Dissert.*, 36).

$\gamma$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — Aus fl.  $\text{NH}_3$  und  $\alpha$ ) im Weinhold'schen Gefäß. — Sehr unbeständig, zers. sich schon kurz über  $5^\circ$ . — Gef. bei  $0^\circ$  45.60 u. 45.64 (Mittel 45.62)%  $\text{UO}_2$ , 42.66 u. 42.62 (Mittel 42.64) J, 11.34 u. 11.35 (Mittel 11.35)  $\text{NH}_3$  (ber. 45.75, 42.79, 11.46). VON UNRUH.

b) *Ammoniumuranyljodid.* — Hierher die Bemerkung unter B. auf S. 1123.

## Uran und Phosphor.

II. Uran, Phosphor und Sauerstoff. C. *Uranphosphate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 1124:

$\text{C}^0$ . *Körper von ungewissem Charakter.* — Urannitrat gibt mit Natriumtriphosphat eine gelbe amorphe schleimige Abscheidung. Das Filtrat zeigt beim beschleunigten Verdunsten in der Leere erst eine griesartige amorphe Abscheidung, dann nach einigen Tagen freiwilliger Verdunstung lange auskristallisierte Nadeln mit seilichen Ansätzen. P. GLÜHMANN (*Beiträge z. Kenntnis der Triphosphorsäure und ihrer Salze, Dissert., Berlin 1899*, 42).

$\text{C}^1$ . *Uranophosphate.* d)  $\text{UO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ .  $\beta$ ) *Diuranorthophosphat.*  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\beta^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 1125, Z. 5 von Abschnitt d,  $\beta$ ), Ende von Darst. (1). — Der in  $\text{UCl}_4$ -Lsg. durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhaltene Nd. läßt sich von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  selbst durch sehr zahlreiche Waschungen nicht befreien. J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse Nr. 21, Paris 1901*, 26).

$\beta^2$ ) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 1125, Z. 7 v. u. — Man verfährt wie beim Oxalat S. 1136 u. 1558], macht den gallertartigen Nd. durch wiederholtes Gefrierenlassen kristallinisch und wäscht. Zu dem Zwecke bringt man ihn nach der Methode von WILLIERS im Probierrohr in eine Kältemischung aus Eis und  $\text{NaCl}$ , wobei sich der Nd. im mittleren Teile der Röhre sammelt, während die Teile nächst den Wänden nur aus Eis bestehen, und bringt das Rohr wieder in gewöhnliche Temp. Die Verb. setzt sich dann schnell ab unter Verminderung des ursprünglichen Vol. um  $\frac{3}{4}$ , während die graue Farbe völlig grün geworden ist. Das Gefrierenlassen wird vier- bis fünfmal hintereinander vorgenommen. — Erhitzt man amorphes Uranophosphat im geschlossenen Rohr etwa 100 Stunden auf  $100^\circ$ , so fällt es genügend zusammen, um gewaschen werden zu können, wird aber nicht kristallinisch. — Grüne mkr. Kristalle. Beständig an der Luft bei gewöhnlicher Temp.  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  zers. unter Abscheidung von Uranhydroxyd. Unl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  von mittlerer Konz. L. in stark konz.  $\text{HCl}$  blau [vgl.  $\text{UCl}_4, \text{U}(\text{HPO}_4)_2$  (S. 1557)]. ALOY.

	Berechnet		Aloy Gefunden	
U	45.9	45.4	46.0	
$\text{PO}_4$	36.4	36.0	36.5	
$\text{H}_2\text{O}$	17.2	18.0	17.4	17.1

**IV. Uran, Phosphor und Chlor.** — B. *Uranochloridphosphate*. — So lies im Abschnitt B. auf S. 1131, füge dann  $\text{UCl}_4, \text{U}_3(\text{PO}_4)_4$  als a) an und ergänze:

b)  $\text{UCl}_4, \text{U}(\text{HPO}_4)_2$ . — Man verdampft vorsichtig die blaue Lsg. von  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$  in stark konz.  $\text{HCl}$ . Zusatz von W. zur Lsg. fällt auch die Verb., aber gelatinös. — Dunkelgrüne längliche Prismen. Unveränderlich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. Swl. in W., das aber  $\text{Cl}$ -Rk. gibt.  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  zers. vollständig. ALOY (*Thèse*, 27).

	Berechnet	Aloy Gefunden	
U	58.9	58.6	58.5
Cl	17.5	18.2	18.0
$\text{PO}_4$	23.2	22.7	22.9

### Uran und Kohlenstoff.

**I. Urancarbid.** A.  $\text{U}_2\text{C}_3$ . — So lies auf S. 1131, Z. 7 v. u. und schließe den betreffenden Abschnitt auf S. 1131 und 1132 an.

Zu S. 1132, Z. 11 v. o. — Urancarbid zerfällt in der Hitze beim Überleiten von N-H-Gemischen zu feinem Urannitrid enthaltenden Pulver, das als Katalysator für die Vereinigung von N und H zu  $\text{NH}_3$  wesentlich wirksamer ist als reines Uran. F. HABER (*D. R.-P.* 229 126 (1909); *C.-B.* 1911 I, 49).

*Auf S. 1132 ist vor Z. 7 v. u. einzufügen:*

B.  $\text{UC}_2$ . — 1. Man mischt durch Verbrennung Kohlenstoff mit einem U-Prod., das keinen Graphit mehr eingeschlossen hält. P. LEBEAU (*Compt. rend.* 152, (1911) 955). — 2. Läßt sich in dem Vakuumofen von RUFF (*Ber.* 43, (1910) 1564) aus  $\text{UO}_2$  und Zuckerkohle in ber. Mengen leicht erschmelzen. Man steigert die Temp. des Ofens langsam auf  $2450^\circ$  und läßt, sobald diese erreicht ist, erkalten. O. RUFF u. A. HEINZELMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 72). — Die metallographische Untersuchung der Prodd. nach (1) zeigte, daß dasjenige mit  $8.40\%$  C [s. unten bei den Analysen] merklich homogen war, und daß die Proben, die Graphit enthielten (es wurden solche mit 9.99, 9.42 und  $9.60\%$  C analysiert), aus einem einzigen C-haltigen Prod., in dem schöne Graphitkristalle enthalten waren, bestanden. LEBEAU. Nach (2) fast graphitfrei. Schmp.  $2425^\circ$ . RUFF u. HEINZELMANN.

nach	LEBEAU										RUFF u. HEINZELMANN		
	a)		b)		c)		d)		e)		f)		(2)
U	90.85	92.83	92.47	91.67	91.66	91.69	91.45	91.22	91.06	91.06	91.06		
C	9.14	7.90	7.83	8.26	8.37	8.34	8.40	8.78	8.93	8.93	8.93		9.4
$\text{UC}_2$	100.00	100.73	100.30	99.93	100.03	100.03	99.85	100.00	100.00	100.00	100.00		

Die Analysen von LEBEAU a), b) und c) stammen (je zwei von demselben Präparat) von 3 verschiedenen Proben nach (1); d), e) und f) wurden erhalten durch Umrechnung auf  $100\%$  nach Abzug von 1.86, 1.47 und  $3.38\%$  C, der als Graphit beigemischt war.

**II. Uran, Kohlenstoff und Sauerstoff.** B. *Uranacetate*. B<sup>2</sup>. *Uranylacetate*. b) *Normal*.  $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Zu S. 1134, Z. 2 v. o. — 2. Darst. aus Uranylнитrat und Essigsäureanhydrid. [Näheres s. bei  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  (S. 1543).] L. VANINO (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 1006). — 3. In Lsg. durch einige Zeit dauerndes Behandeln von käuflichem Uranylacetat mit w. Amylalkohol, Filtrieren und Kochen der Lsg. VON UNRUH (*Dissert.*, 24). — Nach (2) gelblich gefärbtes Kristallpulver. VANINO.

Zu S. 1134, Z. 4 v. o. — Gef. nach (2) 61.15, 61.04,  $61.22\%$  U (ber. 61.39). VANINO.

β) *Wasserhaltig.* β<sup>2</sup>) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 1134, Z. 17 v. u. — Diese Zahlen ergeben sich aus den folgenden Gefrierpunktserniedrigungs-Best. von C. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 465; *Dissert.*, 27):

Mol. in 1 l	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$
Gefrierp.-Erniedr. <sup>o</sup>	0.306	0.178	0.100	0.059
Mol.-Gew.	309.2	259.3	227.9	191.9

Zu S. 1134, Z. 9 v. u. — Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. WEST u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* **44**, 1910) 538) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

v	16	32	128	512	2048
$\mu_v$ 35°	48.06	54.92	72.26	92.92	118.4
$\mu_v$ 50°	59.34	67.36	87.65	111.3	141.4
$\mu_v$ 65°	71.36	80.47	103.4	130.0	165.4

Zu S. 1135, Ende des ersten Absatzes. — Die Zers. der Lsg. am Sonnenlichte unter B. von violetter Uranouranihydroxyd [vgl. S. 1070 u. 1540] erfolgt sehr langsam, schnell bei Ggw. gewisser organischer Stoffe, besonders von A. und Äther. ALOY (*Thèse*, 33).

C. *Uranoxalate.* C<sup>2</sup>. *Uranoverbindungen.* a) *Uranooxalate.* β) *Normal.* U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1136, Darst. (3). — Die Lsg. muß so stark angesäuert sein, daß die Fällung nicht sofort eintritt. J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés*, *Thèse Nr. 21, Paris 1901*, 25).

Zu S. 1136, Darst. (4). — UO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O sei frisch gefällt, die Lsg. der Oxalsäure k. und verd. ALOY.

Zu S. 1137, Ende von Abschnitt a, β). — Gef. 45.1 u. 45.5% U, 20.8, 20.0 u. 20.2 H<sub>2</sub>O (ber. 45.8, 20.5). ALOY.

C<sup>3</sup>. *Uranyxalate.* b) *Normal.* (UO<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1138, Z. 9 v. o. — Kann leicht rein erhalten werden. WYROUBOFF.

Zu S. 1138, Ende des ersten Absatzes von C<sup>3</sup>, b). — Aus dem Gemisch der Lsg. mit der von Alkalioxalat erhält man je nach den Mengenverhältnissen der Bestandteile und den Bedingungen der Kristallisation vier Typen von Doppelsalzen: M<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, M<sub>6</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub> und M<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 352). [Weiteres bei den einzelnen Verbb.]

D. *Urantartrate.* b) *Uranyltartrat.* UO<sub>3</sub>·H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. β) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 1139, Z. 5 dieses Abschnitts. — Der Dissoziationsgrad wird berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung 0.122° einer  $\frac{1}{16}$  Mol. in 1 l enthaltenden Lsg., welche das Mol.-Gew. 408.1 (statt 419.4) ergibt. C. DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 465; *Dissert.*, 27).

III. **Uran, Kohlenstoff und Stickstoff.** A. *Uraneyanide*(?). b) *Uranyleyanid*(?). — Zu S. 1140, Z. 2 im zweiten Absatz. — Der Nd. besteht aus einem wechselnden Gemenge von Uranihydroxyd und Uranyleyanid. ALOY (*Thèse*, 31).

Zu S. 1140, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Die Lsg. in überschüssigem KCN ist sehr unbeständig und entwickelt schon an der Luft HCN. Viel schneller wird die Zers. beim Konzentrieren durch Wärme oder in der trocknen Leere. ALOY.

C. *Uranylacetat-Ammoniak*e und *Ammoniumuranylacetat.* — So lies auf S. 1141 im letzten Absatz und dann weiter:

a) (UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·xNH<sub>3</sub>. α) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* — Man leitet in wasserfreie amyalkoh. Uranylacetat-Lsg. trockenes NH<sub>3</sub>, bis die Fl. entfärbt ist, saugt den Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab, trennt durch Waschen mit reinem Ae. von Amylalkohol und befreit in der Leere oder im trockenen Luftstrom von Ae. — Gelbes amorphes Pulver. — Gef. 64.02% UO<sub>2</sub>, 7.96 u.

7.98 (Mittel 7.97)  $\text{NH}_3$ , 27.80 u. 27.71 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) (ber. 64.11, 8.03, 27.86). VON UNRUH (*Dissert.*, 25).

β) *Mit 3 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — Man läßt α) längere Zeit in  $\text{NH}_3$ -Atm. stehen und bringt bis zum Verschwinden des  $\text{NH}_3$ -Geruchs und bis zur Gewichtskonstanz über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Orangefarbiges Pulver. — Gef. 61.54 u. 61.56 (Mittel 61.55)%  $\text{UO}_2$ , 11.50 u. 11.44 (Mittel 11.50)  $\text{NH}_3$  (ber. 61.64, 11.57). VON UNRUH (*Dissert.*, 25).

γ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — Aus α) und fl.  $\text{NH}_3$  im Weinholdschs Gefäße. — Tief orangefarbiges Pulver. — Nur unterhalb  $5^\circ$  unzers. haltbar. — Gef. 59.92 u. 59.25 (Mittel 59.24)%  $\text{UO}_2$ , 14.75 u. 14.74 (Mittel 14.75)  $\text{NH}_3$  (ber. 59.35, 14.86). VON UNRUH (*Dissert.*, 24).

b)  $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . — [Nun folgt Abschnitt G. von S. 1141 und S. 1142.]

D. *Ammoniumuranoxalate*.  $\text{D}^2$ . *Ammoniumuranyloxalate*. a)  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — So lies auf S. 1143, Z. 16 v. u. und ergänze den Abschnitt durch die folgenden Angaben. — Man läßt eine Lsg. äquimol. Mengen von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $(\text{UO}_2)\text{C}_2\text{O}_4$  bei  $40^\circ$  auskristallisieren. — Rhombische, meist sehr trübe Kristalle, isomorph mit den entsprechenden Rb- und Cs-Verbb. Sehr starke Doppelbrechung. 0.6890:1:1.2059. Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $110^\circ$ . — Gef. 55.36%  $\text{UO}_3$ , 27.73  $\text{C}_2\text{O}_3$ , 6.73  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 55.38, 27.70, 6.92). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 32, (1909) 353).

Auf S. 1144 füge vor Abschnitt E. ein:

b)  $(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . — Man verdampft eine Lsg. äquimol. Mengen von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $(\text{UO}_2)\text{C}_2\text{O}_4$  bei  $60^\circ$  und dekantiert von einer anscheinend nicht homogenen Ausscheidung von Nadeln. Die Verb. bildet sich umso leichter, je höher die Temp. der Lsg. ist, z. B. bei  $65^\circ$ . — Große trübe monokline Kristalle. 0.8672:1:1.2362.  $\beta = 101^\circ 43'$ . Isomorph mit  $\text{Ti}_4(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . — Gef. 16.92%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 47.5  $\text{UO}_3$ , 35.45  $\text{C}_2\text{O}_3$  (ber. 17.10, 47.37, 35.53). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 360).

F. *Amindiuranate*. — Dieser Abschnitt auf S. 1144 ist folgendermaßen zu erweitern:

$\text{F}^1$ . *Diuranate der Fettsäure-Amine*. a) *Allgemeines*. — Man fügt die Amine entweder als solche oder in 33% ig. wss. Lsg. zu einer wss. Lsg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ , reinigt durch Dekantieren und Filtrieren und trocknet bis zur Gewichtskonstanz bei  $100^\circ$ . — Amorphe, unl., steif gelatinöse, hellgelb bis orangefarbene Verbb., die beim Trocknen dunkler werden. Die Zus. der einzelnen Verbb. ist nicht konstant und wechselt um so mehr, je mehr C sie enthalten. A. J. CARSON u. T. H. NORTON (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 219).

b) *Einzelne Verbindungen*. α) *Methylamindiuranat*.  $(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . — Glänzend kanariengelb. Von zwei getrennt dargestellten Präparaten gab I bei Verbrennung schwarzes, II grünes Oxyd. — Gef. I 74.13, II 72.54% U (ber. 73.17). CARSON u. NORTON.

β) *Dimethylamindiuranat*.  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{U}_2\text{O}_7$ . — Analog α). — Bei Verbrennung grünes Oxyd. — Gef. 74.27 und 74.25% U (ber. 70.17). CARSON u. NORTON.

γ) *Trimethylamindiuranat*.  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{U}_2\text{O}_7$ . — Analog β). — Gef. 71.23 u. 71.11% U (ber. 67.41). CARSON u. NORTON.

δ) *Äthylamindiuranat*.  $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . — Stabilste Verb. Gelblich orangefarben. Gibt bei Verbrennung schwarzes Oxyd. — Gef. 69.90 u. 70.17% U (ber. 70.17). CARSON u. NORTON.

ε) *Diäthylamindiuranat*.  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{U}_2\text{O}_7$ . — Orangefarben. Bei Verbrennung schwarzes Oxyd. — Gef. 61.20 u. 61.24% U (ber. 64.86). CARSON u. NORTON.

ζ) *Triäthylamindiuranat*.  $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{U}_2\text{O}_7$ . — Gelbbraun. Beim Verbrennen schwarzes Oxyd. Gef. 63.13 u. 62.60% U (ber. 60.30). CARSON u. NORTON.

η) *Isobutylamindiuranat*.  $(\text{NH}_3\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . — Hellorange. Von zwei getrennt dargestellten Prodd. gab bei Verbrennung I schwarzes, II grünes Oxyd. — Gef. I 69.41 und 72.57, II 71.88% U (ber. 64.86). CARSON u. NORTON.

F<sup>2</sup>. *Diuranate der aromatischen Amine*. a) *Allgemeines*. — Fügt man aromatische Amine zu Lsgg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ , so erhält man außerordentlich unbeständige Verbb., die sich meist sofort wieder zersetzen. CARSON u. NORTON.

b) *Einzelne Verbindungen*. a) *Von Anilin*. — Man fügt Anilin zu einer wss. Lsg. (I) von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  oder zu einer Lsg. in über  $\text{CaCl}_2$  getrocknetem Ae. (II). — Grün. Nach (I) bei Verbrennung grünes, nach (II) schwarzes Oxyd. — Gef. 78.56, 40.27, 51.41% U (ber. 61.54). CARSON u. NORTON.

β) *Von Toluidin*. — Ebenso unbefriedigende Ergebnisse. CARSON u. NORTON.

**VI. Uran, Kohlenstoff und Phosphor.** — Gleich hier hinter ist auf S. 1145 einzufügen [der Abschnitt *Ammoniumuranophosphatoxalat* wird B.]:

A. *Verbindungen der unterphosphorigen und phosphorigen Säure mit Uranooxalsäure*. — Phosphorige und unterphosphorige Säure verhalten sich gegen Orthouranooxalate ähnlich wie die Phosphorsäure. Analysierbare kristallisierte Körper konnten nicht erhalten werden. ROSSI (*Beitr. z. Kenntn. des vierwertigen U; Dissert.*, München 1902).

**VII. Verbindungen von Uransalzen mit organischen Stoffen.** A. *Von Uranyl-nitrat*. a) *Mit Äthylendiaminnitrat*. — So lies den Anfang des Abschnitts VII, A. auf S. 1145. Hinter ihm füge ein:

b) *Mit Äther*. a) *Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung*. — Eine äth. Lsg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , die von dem  $\text{H}_2\text{O}$  durch trockenes Ca befreit worden ist, bildet in einem Gemisch von Kohlensäureschnee und Aceton sehr schöne Kristalle einer Verb. von Uranyl nitrat und Ae. Solcher Verbb. gibt es mindestens zwei, von denen die eine bei  $-70^\circ$  aus verd. Lsgg. auskrist., die andere aus der Schmelze der ersteren bei  $-10^\circ$  sich in ziemlich voluminösen Kristallen abscheidet. Beide Verbb. verlieren im trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Temp. sämtlichen Ae. und hinterlassen den gleichen hellgelben Rückstand von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses]. P. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [4] 9, (1911) 296).

β) *Mit weniger als 1 Mol. Äther*. — Man läßt über ε) längere Zeit bei  $100^\circ$  einen trocknen Luftstrom streichen. — Gef. 62.75%  $\text{UO}_2$ , 28.63  $\text{NO}_3$ ; also  $\text{UO}_2 : \text{NO}_3 : \text{Ae.} = 1 : 1.99 : 0.49$ . VON UNRUH (*Einw. von trockenem  $\text{NH}_3$  auf wasserfreie Uranylsalze, Dissert.*, Rostock 1909, 14).

γ)  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst krist. Uranyl nitrat  $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  in Ae., wobei sich das Kristallwasser in Form einer konz. Uranylsalz-Lsg. am Boden des Gefäßes absetzt, während die Hauptmenge der Verb. in Ae. gel. wird, und verdunstet die äth. Lsg. nach vorsichtigem Dekantieren von der wss. Schicht in der Leere oder im trocknen Luftstrom. — Gelbgrün, kristallinisch, fluorezierend. — Gef. 51.84 u. 51.80%  $\text{UO}_2$ , 23.71 u. 23.73  $\text{NO}_3$ , 14.02  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (ber. 51.86, 23.69, 14.13). VON UNRUH (*Dissert.*, 10).

δ) *Mit etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. Äther*. — Man läßt ε) längere Zeit in der Leere stehen. — Gef. 53.59%  $\text{UO}_2$ , 24.48  $\text{NO}_3$ ; also  $\text{UO}_2 : \text{NO}_3 : \text{Ae.} = 1 : 2 : 1.49$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 14).

ε)  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . — Man löst  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [vgl. dieses, Darst. (6)] in reinem Ae., fügt in einem Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr Na in kleinen Stücken unter Umschütteln hinzu, wobei ein geringer Teil in  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  übergeht, gießt, sobald die Entw. von H aufgehört hat, die nun wasserfreie Lsg. durch ein Faltenfilter und dunstet im trocknen Luftstrom bis zur Kristallisation ein. Ausbeute 25 g aus 30 g  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 8). — 2. Käufliches wasserfreies Uranyl nitrat (C. A. F. KAHLBAUM) wird in der Leere längere Zeit über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gehalten, dann in Ae. gel., von Verunreinigungen abfiltriert, und die Lsg. wie bei (1) behandelt. Ausbeute 25 bis 26 g aus 20 g. VON UNRUH (*Dissert.*, 9). — 3. Man schüttelt die äth. Lsg. von

$(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  mit trockenem  $\text{CaCl}_2$  mehrere Stunden kräftig durch, filtriert die Lsg. und verfährt unter Zusatz von Na wie bei (1). Ausbeute 10 bis 12 g aus 30 g wegen B. von Uranat. VON UNRUH (*Dissert.*, 12). — 4. Man schüttelt die äth. Lsg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  mit wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  tüchtig durch, filtriert, schüttelt wieder durch, wiederholt dies zwei- bis dreimal und vernichtet geringe noch vorhandene Mengen W. durch Na. VON UNRUH (*Dissert.*, 18). — Gelbgrüne strahlenförmig gruppierte Nadeln. VON UNRUH (*Dissert.*, 9). Läßt sich von Ae. nicht ohne tief gehende Zers. trennen. Verliert in der Leere einen großen Teil Ae. (etwa  $\frac{1}{2}$  Mol.), noch mehr (etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol.) bei  $100^\circ$  im trockenem Luftstrom. VON UNRUH (*Dissert.*, 13). [Vgl.  $\delta$  u.  $\beta$ ].

Berechnet	VON UNRUH								
	nach	(1)	(2)	(3)	(4)	Gefunden			
$\text{UO}_2$	49.95	49.76	49.87	49.91	49.89	49.89	49.86	49.63	49.72
$\text{NO}_3$	22.82	22.89	22.92	22.83	22.82	22.89	22.83	22.67	22.85

c) *Mit Pyridinnitrat.*  $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3, (\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man dampft die Lsg. der beiden Komponenten auf dem Wasserbade ab, löst den erhaltenen festen amorphen Körper in h. W., krist. durch Stehenlassen aus, saugt ab, trocknet und krist. nochmals aus h. A. um. — Gelbe gut ausgebildete Kristalle, u. Mk. federförmig angeordnete Nadeln. Beim Stehen an der Luft nicht zers. Ll. in W. und in A., unl. in Ae. — Gef. 27.48%  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 27.83 U (ber. 27.62, 27.97). L. PINCUSOHN (*Beiträge z. Kenntn. der Pyridinverb.*, *Dissert.*, Berlin 1897, 27).

Auf S. 1145 füge vor Abschnitt VII, B. ein:

A<sup>a</sup>. *Von Uranyl nitrat-Ammoniakten.* Mit Äther. a)  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 2\text{NH}_3, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . — Man läßt durch die äth. Lsg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  bis zur völligen Entfärbung der Fl. einen Strom von  $\text{NH}_3$ -Gas streichen, filtriert den Nd. unter Abschluß feuchter Luft und trocknet im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Eigelbes Pulver. — Gef. 53.81, 53.77, 53.76%  $\text{UO}_2$ , 24.66 u. 24.79  $\text{NO}_3$ , 6.60, 6.58, 6.64  $\text{NH}_3$  (ber. 53.92, 24.63, 6.75). VON UNRUH (*Dissert.*, 15).

b)  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 3\text{NH}_3, x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . a) *Mit weniger als 1 Mol. Äther.* — Man bringt Verb. A, b) [so wohl richtiger als, wie im Original steht,  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 2\text{NH}_3$ ] in eine  $\text{NH}_3$ -Atm. und läßt bis zur Gewichtskonstanz und Verschwinden des  $\text{NH}_3$ -Geruchs im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator. — Orangegelb. Ziemlich beständig; hält sich im geschlossenen Gefäß lange Zeit unverändert. — Gef. 54.16 u. 54.20 (Mittel 54.18)%  $\text{UO}_2$ , 29.91 u. 24.89 (Mittel 24.90)  $\text{NO}_3$ , 10.04 u. 10.11 (Mittel 10.08)  $\text{NH}_3$ . Also  $\text{UO}_2 : \text{NO}_3 : \text{NH}_3 : \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 1 : 1.95 : 2.96 : 0.73$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 20).

β) *Mit 1 Mol. Äther.* — Man läßt über äth. Uranyl nitrat [s. Verb. A, b)] trockenes  $\text{NH}_3$  streichen, wobei die Kristallnadeln in ein gelbes, nach längerer Zeit immer lebhafter und dunkler werdendes, schließlich orange-farbenes Pulver zerfallen, läßt die Verb. so lange in der  $\text{NH}_3$ -Atm., bis im geschlossenen Gefäß Gewichtskonstanz eintritt, und bringt sie kurze Zeit über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den Exsikkator, bis sich der Geruch nach  $\text{NH}_3$  eben verloren hat. Das so entstandene Prod. enthält anscheinend  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 3\text{NH}_3$  und  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 4\text{NH}_3$  und geht beim Stehen im geschlossenen Gefäß allmählich unter  $\text{NH}_3$ -Verlust in Verb. A, a, b, β) über. — Gef. 51.95 u. 51.96%  $\text{UO}_2$ , 23.80 u. 23.77  $\text{NO}_3$ , 9.72 u. 9.68  $\text{NH}_3$  (ber. 52.16, 23.82, 9.80). VON UNRUH (*Dissert.*, 19).

c)  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2, 4\text{NH}_3$  mit Äther. — Durch Behandeln von A, b) oder A<sup>a</sup>, a) mit fl.  $\text{NH}_3$  im Weinhold'schen Gefäß. — Tief orangerothes amorphes Pulver. Nur unter  $5^\circ$  beständig. Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp., wenig oberhalb  $20^\circ$  sehr heftig und

geht unter Entw. von  $\text{NH}_3$  in b) über. — Gef. 52.55 u. 52.51 (Mittel 52.53) %  $\text{UO}_2$ , 24.14 u. 24.19 (Mittel 24.16)  $\text{NO}_3$ , 13.11 u. 13.09 (Mittel 13.10)  $\text{NH}_3$ . Also  $\text{UO}_2 : \text{NO}_3 : \text{NH}_3 : \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 1 : 2.01 : 3.98 : 0.7$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 20).

Auf S. 1145 ist vor Z. 4 v. u. einzufügen:

B<sup>1</sup>. Von saurem Uranylsulfat. Mit  $\beta$ -Lutidinsulfat.  $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N.H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3$ . — Man mischt Uranylsulfat mit  $\beta$ -Lutidinsulfat, läßt lange stehen und trocknet bei  $100^\circ$ . — Gelbe M. aus kleinen Kristallen. — Gef. 19.10% C, 2.54 H (ber. 19.27, 2.29). C. G. WILLIAMS (*Roy. Soc.*, 15. Dezember 1881; *Chem. N.* 44, (1881) 308).

C. Von Uranchloriden. C<sup>2</sup>. Von Uranylchlorid. — Auf S. 1147 ist vor Abschnitt d) einzufügen:

e<sup>a</sup>) Mit Anilin.  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . — Aus alkoh. Lsgg. in gelben aus A. kristallisierbaren Nadeln. A. R. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* 3, (1882); *J. B.* 1882, 502).

e<sup>b</sup>) Mit *p*-Toluidin.  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2, 2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ . — Erhältlich durch Verdampfen der entsprechenden alkoh. Lsgg. und aus Anilin umkristallisierbar. — Grünlich gelbe lange dicke anscheinend rhombische Prismen. LEEDS.

e<sup>c</sup>) Mit Pyridinchlorhydrat.  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl}, (\text{UO}_2)\text{Cl}_2$ . — Man löst  $\text{UO}_3$  in alkoh. HCl, gibt Pyridinchlorhydrat hinzu, saugt die sofort reichlich abgeschiedene Verb. ab, wäscht mit A. und trocknet. — Gelbliches Pulver aus kleinen Kristallen. Ll. in W. mit schwach gelber Farbe, die bei weiterer Verd. nicht mehr wahrzunehmen ist. Wl. in k. A., l. in w. mit gelber Farbe. — Gef. 41.15 u. 41.43% U, 26.54 u. 26.18 Cl (ber. 41.72, 24.74). B. KALISCHER (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W und Mo, Dissert.*, Berlin 1902, 49).

e<sup>d</sup>) Mit  $\beta$ -Lutidinchlorhydrat.  $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N.HCl}, (\text{UO}_2)\text{Cl}_2$ . — Man mischt Lsgg. von  $\beta$ -Lutidinchlorhydrat und Uranylchlorid. — Schön gelb. — Gef. 26.90% C, 3.39 H (ber. 26.67, 3.17). WILLIAMS.

d) Mit Chinolinchlorhydrat.  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HCl}, (\text{UO}_2)\text{Cl}_2$ . — Zu S. 1147, Schluß von Abschnitt d). — Darst. und Eigenschaften ähnlich wie bei  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl}, (\text{UO}_2)\text{Cl}_2$ ; nur Farbe etwas heller. — Gef. 36.16 u. 35.81% U, 22.08 u. 22.48 Cl (ber. 35.61, 21.10). KALISCHER (*Dissert.*, 49).

C<sup>3</sup>. Von Uranylchlorid-Ammoniak. Mit Äthyläther. a)  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2, 2\text{NH}_3, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . — Zu S. 1147, Z. 4 dieses Abschnitts. — 2. Man leitet in eine wasserfreie amyalkoh. Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$  trockenes  $\text{NH}_3$  bis zur Entfärbung, saugt den Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab und befreit ihn durch Waschen mit reinem Ae. völlig von Amylalkohol. VON UNRUH (*Dissert.*, 22).

Zu S. 1147, Z. 4 v. u. — Gef. 60.13 u. 60.15 (Mittel 60.14) %  $\text{UO}_2$ , 15.61 u. 15.65 (Mittel 15.63) Cl, 7.46 u. 7.49 (Mittel 7.48)  $\text{NH}_3$  (ber. 60.38, 15.76, 7.54). VON UNRUH.

Auf S. 1148 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

c)  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2, 4\text{NH}_3$  mit Äther. — Man übergießt a), das längere Zeit in der Leere aufbewahrt ist [um den Ae. zu entfernen zwecks Darst. von  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2, 4\text{NH}_3$ ; für die ätherhaltige Verb. also nicht nötig], im Weinholdschen Gefäß mit fl.  $\text{NH}_3$  und gießt dieses wieder ab. — Tief orangerotes amorphes Pulver. Beginnt sich schon bei  $10^\circ$  unter Entw. von  $\text{NH}_3$  und Aufhellen der Farbe zu zers. — Gef. 63.24 u. 63.18 (Mittel 63.21) %  $\text{UO}_2$ , 16.51 u. 16.55 (Mittel 16.53) Cl, 15.79 u. 15.81 (Mittel 15.80)  $\text{NH}_3$ . Also  $\text{UO}_2 : \text{Cl} : \text{NH}_3 : \text{Ae.} = 1 : 2 : 3.98 : 0.26$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 23).

D. *Von Uranyl bromid*. — Gleich hier hinter ist auf S. 1148, Z. 7 v. o. das Folgende einzufügen [„Mit Pyridinbromhydrat“ wird b]:

a) *Mit Äther*.  $(\text{UO}_2)\text{Br}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . — 1. Man löst  $(\text{UO}_2)\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in Ae., dekantiert vom Kristallwasser, schüttelt die Lsg. wiederholt mit trockenem  $\text{CaCl}_2$  und behandelt nach dem Filtrieren mit Na bei aufgesetztem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr, trennt von Verunreinigungen an  $\text{CaCl}_2$  und Br (abgeschieden als NaBr), filtriert unter Ausschluß feuchter Luft und engt durch einen trockenen Luftstrom langsam ein. Ausbeute ziemlich gut, da nur wenig Uranylsalz in Uranat übergeht. — 2. Man trennt das Gemisch von  $(\text{UO}_2)\text{Br}_2$  und  $\text{UBr}_4$ , das beim Erhitzen von  $\text{UO}_2$  im Br-Strom entsteht [vgl.  $\text{UBr}_4$  (S. 1554)], durch Verreiben mit alkohol- und wasserfreiem Ae., in dem nur  $(\text{UO}_2)\text{Br}_2$  l. ist, filtriert unter Ausschluß feuchter Luft und engt im trocknen Luftstrom ein. — Gelbgrüne fluoreszierende warzenförmig gruppierte Nadeln. Färbt sich an der Luft durch Abscheidung von Br sehr schnell rot. Verliert Kristalläther ziemlich leicht, doch läßt sich dieser nicht vollkommen austreiben. Stark hygroskopisch. VON UNRUH (*Dissert.*, 27).

Berechnet		VON UNRUH			
		nach		Gefunden	
		(1)		(2)	
$\text{UO}_2$	46.85	46.75	46.72	46.72	46.77
Br	27.61	27.53	27.55	27.49	27.54

Auf S. 1148 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

D<sup>a</sup>. *Von Uranyl bromid-Ammoniak*. Mit Äthyläther.  $(\text{UO}_2)\text{Br}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (?) — Man leitet trockenes  $\text{NH}_3$  durch eine wasserfreie äth. Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{Br}_2$  [Darst. s. unter  $(\text{UO}_2)\text{Br}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (oben)], saugt den Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab und trocknet im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Eigelb, voluminös. Verliert im trockenen Luftstrom den Ae. fast völlig. — Gef. 50.41 u. 50.42 %  $\text{UO}_2$ , 29.59 u. 29.58 Br, 6.26 u. 6.25  $\text{NH}_3$  (ber. 50.53, 29.66, 6.30). VON UNRUH (*Dissert.*, 29).

D<sup>b</sup>. *Von Uranyl jodid*. Mit Äthyläther.  $(\text{UO}_2)\text{J}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (?) — Beim Eindunsten einer äth. Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{J}_2$  [S. 1555] in der Leere oder im trocknen Luftstrom erhält man warzenförmig gruppierte Nadeln, die mit Jod verunreinigt sind. VON UNRUH (*Dissert.*, 33).

D<sup>c</sup>. *Von Uranyl jodid-Ammoniak*. Mit Äthyläther.  $(\text{UO}_2)\text{J}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . — Man leitet durch eine frisch dargestellte äth. Lsg. von  $(\text{UO}_2)\text{J}_2$  [S. 1555] trockenes  $\text{NH}_3$ , filtriert den Nd., wäscht mit Ae. und trocknet. — Goldgelbes amorphes Pulver. — Gef. 42.72 u. 42.67 %  $\text{UO}_2$ , 39.98 u. 39.91 J, 5.24 u. 5.14  $\text{NH}_3$  (ber. 42.86, 40.09, 5.37). VON UNRUH (*Dissert.*, 34).

## Uran und Kalium.

VI. Uran, Kalium und Kohlenstoff. D. *Kaliumuranoxalate*. D<sup>2</sup>. *Kalium-uranyl oxalate*. a)  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . β) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Zu S. 1167, Z. 3 von Abschnitt D<sup>2</sup>, a, β). — Man dampft die Mutterlauge, aus der sich Verb. b, α) abgeschieden hat, bei 40° ein. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 32, (1909) 364).

Zu S. 1167, Z. 6 von Abschnitt D<sup>2</sup>, a, β). — Unbestimmbare Kristalle. Verliert bei 110° 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 5.94%, ber. 5.64). — Gef. 9.88%  $\text{K}_2\text{O}$ , 59.78  $\text{UO}_3$ , 22.46  $\text{C}_2\text{O}_3$  (ber. 9.81, 60.13, 22.55). WYROUBOFF.

b)  $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Zu S. 1167, Z. 2 von Abschnitt D<sup>2</sup>, b, α). — 2. Man läßt eine h. Lsg. von äquimol. Mengen  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $(\text{UO}_2)\text{C}_2\text{O}_4$  langsam erkalten. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 352).

Zu S. 1167, Z. 6 von Abschnitt D<sup>2</sup>, b, a). — Trübe monokline Platten. 0.49133 : 1 : 1.0734.  $\beta = 90^\circ 58'$ . WYROUBOFF.

Zu S. 1167, Z. 6 von Abschnitt D<sup>2</sup>, b, a). — Verliert bei  $110^\circ$  2 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 6.61%, ber. 6.20). WYROUBOFF.

Zu S. 1167, Schluß von Abschnitt D<sup>2</sup>, b, a). — Gef. 16.01% K<sub>2</sub>O, 49.74 UO<sub>3</sub>, 27.70 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 16.21, 49.65, 24.83). WYROUBOFF.

c) K<sub>6</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>·10H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1168, Z. 2 von Abschnitt D<sup>2</sup>, c). — Man läßt eine Lsg. von K<sub>2</sub>O, UO<sub>2</sub>, 3C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O langsam an der Luft oxydieren. — Triklone Tafeln. 1.9974 : 1 : 2.0276.  $\alpha = 100^\circ 21'$ ,  $\beta = 120^\circ 14'$ ,  $\gamma = 87^\circ 1'$ . Verliert bei  $110^\circ$  8.5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 10.94, ber. 11.01%). — Gef. 20.07% K<sub>2</sub>O, 40.95 UO<sub>3</sub>, 25.96 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 20.30, 40.82, 25.92). WYROUBOFF (a. a. O., 362).

### Uran und Rubidium.

Auf S. 1170 ist vor „Uran und Cäsium“ einzufügen:

F. *Rubidiumuranyloxalat*. Rb<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Man läßt eine Lsg. von äquimol. Mengen Rb<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und (UO<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei  $50^\circ$  verdunsten oder langsam erkalten (im ersteren Fall größere Kristalle). — Rhombisch. 0.6619 : 1 : 1.1903. Sehr starke Doppelbrechung; isomorph mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Verliert bei  $110^\circ$  kein H<sub>2</sub>O. Swl. — Gef. 72.25% Rb<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>, 22.20 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 72.50, 21.95). WYROUBOFF (a. a. O., 355).

### Uran und Cäsium.

D. *Cäsiumuranyloxalate*. a) Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. — So lies auf S. 1171 und füge auf Z. 2 dieses Abschnitts ein. — 2. Man läßt eine Lsg. von äquimol. Mengen Cs<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und (UO<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auskristallisieren. WYROUBOFF (a. a. O., 357).

Auf S. 1171 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

b) Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Beim Abdampfen der Mutterlauge von a) nach 2). — Große rhombische Kristalle. Isomorph mit den entsprechenden Rb-, NH<sub>4</sub>- und Tl-Verbb. 0.65355 : 1 : 1.1743. Sehr stark doppelbrechend. Verliert bei  $120^\circ$  sehr langsam 1 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 2%, ber. 2.4). — Gef. 76.04% Cs<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>, 19.30 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 76.00, 19.20). WYROUBOFF (a. a. O., 355).

### Uran und Lithium.

H. *Lithiumuranyloxalat*. Li<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. a) Mit  $4\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O. — So lies auf S. 1174, Z. 10 v. o. und füge nach der beschriebenen Verb. vor „Uran und Natrium“ ein:

b) Mit  $5\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O. — Man läßt eine Lsg. äquimol. Mengen von Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und (UO<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei  $40^\circ$  verdunsten. — Unmeßbare Kristalle. Verliert bei  $120^\circ$  4.5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 14.55%, ber. 14.43). — Gef. 5.20% Li<sub>2</sub>O, 51.31 UO<sub>3</sub>, 26.01 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 5.34, 51.34, 25.67). WYROUBOFF (a. a. O., 359).

### Uran und Natrium.

I. *Uran, Natrium und Sauerstoff, auch Stickstoff*. A. *Natriumurate*. d) Na<sub>2</sub>O, 2UO<sub>3</sub>. Bzw. Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  $\alpha$  *Wasserfrei*. — Zu S. 1175, Z. 3 von Abschnitt d, a). — 3. Man löst (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in Ae., fügt zur dekantierten äth. Lsg. Na in kleinen Stücken im Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem CaCl<sub>2</sub>-Rohr und läßt einige Stunden stehen. Die Umsetzung  $6\text{Na} + 2(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$

+ 2NaNO<sub>3</sub> + 6H ist vollständig. H. VON UNRUH (*Einw. von trockenem NH<sub>3</sub> auf wasserfreie Uranylsalze, Dissert., Rostock 1909, 11*). Bei den Darstt. von (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O als Nebenprod. in kleinen Mengen nach vorstehender Gleichung. VON UNRUH (*Dissert., 8*).

B. *Natriumperuranate*. b) 2Na<sub>2</sub>O·UO<sub>6</sub>·9(8)H<sub>2</sub>O. Bzw. 2Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·UO<sub>4</sub>·9(8)H<sub>2</sub>O. — Zu S. 1176, Z. 18 v. u. — 2. Uranylnitrat-Lsg. gibt mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einen Nd., der sich bei längerer Einw. mit gelber Farbe löst. Auf Zusatz von A. fällt ein gelber Nd., der nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt (Unterschied von Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). KASSNER (*Arch. Pharm.* **232**, 226; *J. B.* **1894**, 2383).

Zu S. 1176, Z. 13 v. u. — L. in W. Mit HCl Entw. von Cl. Nimmt aus der Luft CO<sub>2</sub> auf und verliert Sauerstoff. KASSNER.

c) *Natriumuranylperuranate*. α) Na<sub>2</sub>O·UO<sub>3</sub>·UO<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. — So lies auf S. 1177, Z. 13 v. o. und füge dann vor C. ein:

β) Na<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)UO<sub>8</sub>(?). — Wird die gelbe Lsg. von c. α) vor dem Zusatz von A. kurze Zeit erwärmt, so wird sie weinrot. Versetzt man nun mit A., so scheidet sich zunächst ein rotes Öl ab, das später kristallinisch wird. Wahrscheinlich handelt es sich um ein gemischtes Peruranat, das aus dem obigen durch Abgabe von O entstanden ist, vielleicht nach folgender Gleichung: 2(Na<sub>4</sub>UO<sub>8</sub> + 8H<sub>2</sub>O) = Na<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)UO<sub>8</sub> + 6NaOH + 13H<sub>2</sub>O + 3O. — Rote Kristallnadeln. L. in W. Mit HCl Entw. von Cl. Nimmt aus der Luft CO<sub>2</sub> auf und verliert O. Beim Erhitzen der roten Lsg. B. von Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. KASSNER.

VI. Uran, Natrium und Kohlenstoff. B. *Natriumuranylacetat*. b) Na(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. — Zu S. 1181, Z. 2 dieses Abschnitts. — Durch Einw. von Na auf (UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. STRENG (*Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk.* **22**, (1883) 233).

Zu S. 1181, Z. 6 v. u. — Zur Mikro-Rk. auf Na benutzt von BEHRENS (1895). W. LENZ u. N. SCHORL (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 263).

C. *Natriumuranoxalate*. b) *Natriumuranyloxalat*. β) Na<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. β<sup>1</sup>) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — So lies auf S. 1182 und füge auf Z. 3 von Abschnitt b. β) zu. — Man erhält die Verb. in Lsg., wenn man zu einer Natriumoxalat-Lsg. in einem Kolben von gelbem Glase festes Uranyloxalat (Darst. nach PELIGOT) in großem Überschuß zufügt und mehrere Tage mit Hilfe eines kleinen Elektromotors schüttelt. C. DITTRICH (*Die Uranylsalze vom physik.-chemischen Standpunkte aus betrachtet, Dissert., Leipzig 1894, 72*).

Auf S. 1182 ist vor Z. 9 v. u. einzufügen:

β<sup>2</sup>) Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man läßt eine Lsg., die (UO<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und NaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> im Verhältnis 1 : 1,5 Mol. enthält, bei 30° oder 65° verdunsten. — Triklone Platten; 0.70545 : 1 : 2.5612. α = 85°2', β = 95°57', γ = 89°52'. Läßt sich unverändert umkristallisieren. Verliert bei 120° 5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 15.02. ber. 14.95%). — Gef. 10.48% Na<sub>2</sub>O, 48.06 UO<sub>2</sub>, 23.53 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 10.30, 47.84, 23.92). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 357).

γ) Na<sub>6</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>·13H<sub>2</sub>O. — Man läßt eine Lsg. von äquimol. Mengen (UO<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei 50° kristallisieren. — Sehr kleine, nicht bestimm- bare Kristalle. Verliert bei 120° 11 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 14.45%, ber. 14.60). Ll. — Gef. 14.82% Na<sub>2</sub>O, 41.94 UO<sub>3</sub>, 26.72 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ber. 13.72, 42.47, 26.55). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 364).

## Uran und Calcium.

A. *Calciumuranate und -peruranate*. a)  $\text{CaU}_2\text{O}_7$ . *Calciumdiuranat*. — Zu S. 1188, Z. 1 von Abschnitt A, a). — 2. Entsteht neben b) bei Einw. von gebranntem CaO oder trockenem  $\text{CaCl}_2$  auf eine äth. Lsg. von  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . VON UNRUH (*Dissert.*, 12).

b)  $\text{CaUO}_4$ . *Normales Calciumuranat*. — Zu S. 1188, Z. 3 v. u. — 3. Neben (a) nach (2). VON UNRUH. — 4. In sehr geringer Menge bei langem Glühen von  $\text{CaCO}_3$  mit  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ . W. OECHEISNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1908, 995).

D. *Calciumuranphosphate*. D<sup>2</sup>. *Calciumuranylphosphate*. — Auf S. 1189 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

a<sup>a</sup>)  $3(\text{Ca}(\text{UO}_2))\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — Gelbe, etwas grünliche M., u. Mk. rhombisch. Das Pulver verliert in 2 Tagen bei 65° das  $\text{H}_2\text{O}$  bis auf 13%; ein Blättchen wird trübe. — Gef. 6.51% CaO, 55.08  $\text{UO}_2$ , (1.365  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 14.93  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 22.08 Glühverlust, Summe 99.965. E. JANNETAZ (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1867) 47).

E. *Calciumurankarbonat*. E<sup>1</sup>. *Calciumuranokarbonat*.  $\text{Ca}_2\text{U}(\text{CO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 1190, Z. 2 dieses Abschnitts. — D. 2.14 bis 2.15. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9539 : 1 : 0.7826. BŘEZINA bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 224). Formen {111}, {001}, {010}, {100}, {011}. GROTH.

Auf S. 1193 ist vor „Uran und Silicium“ einzufügen:

## Uran und Aluminium.

Uranaluminium. A. *Allgemeines*. — 1. Man versieht Thermit-Al im Überschuß im Gemenge mit zuvor sorgfältigst getrocknetem gelbem  $\text{U}_2\text{O}_3$  [dargestellt durch Zers. von Ammoniumuranat] mit einer Zündmasse aus 80%  $\text{BaO}_2$  und 20% Al und entzündet mit einem Streichholz. Man ist auf 3 Rkk. beschränkt und zwar diejenigen, die der Zus.  $\text{U}_2\text{Al}$ ,  $\text{UAl}$  und  $\text{UAl}_2$  entsprechen, da bei mehr Al keine Entflammung, bei mehr U kein metallischer Teil entsteht (weil der schwarze Korund das Metall völlig aufnimmt). Bessere Ergebnisse erhält man, wenn man die Mischung zuvor bei einer Temp. von 600° hält und dann sofort nach der Entflammung O auf die Oberfläche leitet. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel gibt die Mischung  $\text{U}_2\text{Al}$  nur sehr schwer trennbare, mit kubischen Kristallen bedeckte Korundmasse. [Vergl. bei  $\text{U}_2\text{Al}_3$ , s. unter B, a.)]  $\text{UAl}$  und  $\text{UAl}_2$  entsprechende Mischungen geben schöne Metall-Nieren, die in der Al-M. eingebettet, aber immer leicht isolierbar sind. Nadelförmige Kristalle wurden aus einigen der Mischung  $\text{UAl}$  entsprechenden Nieren erhalten [vergl.  $\text{UAl}_3$  weiter unten]. L. GUILLET (*Bull. soc. d'encourag.* 101, (1902) II, 254). — 2. Man elektrolysiert geschm.  $\text{K}_2\text{UCl}_6$  [vgl. S. 1532] mit Al-Elektroden. J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés*, Thèse No. 21, Paris 1901, 15). — Vgl. a. MOISSAN (*Compt. rend.* 113, (1891) 2).

B. *Einzelne Verbindungen*. a)  $\text{U}_2\text{Al}_3$ . — Aus einem Gemenge von 110 g Al und 390 g  $\text{U}_2\text{O}_3$  (entsprechend  $\text{U}_2\text{Al}$ ) nach der bei A. angegebenen Darst.-Weise. — Außerordentlich glänzende Würfel, sehr hart und zerbrechlich, eingebettet in der Al-Masse. Konnte metallographisch-mikroskopisch nicht untersucht werden. An der Luft anscheinend beständig, beim Erhitzen oxydierbar. Cl gibt bei 450° bis 500° zuerst rote Nadeln von  $\text{UCl}_5$ ; beim weiteren Erhitzen bleibt nur  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{UCl}_4$ . W. bedeckt die Kristalle mit oberflächlicher grüner Uranoxyd-Schicht. Säuren greifen sehr leicht an. GUILLET (*a. a. O.*, 255).

		GUILLET	
U	74.76	73.5	74.2
Al	25.24	26.1	26.7
$\text{U}_2\text{Al}_3$	100.00	99.6	100.9

b)  $UAl_3$ . — 1. Aus einem Gemenge von 135 g Al und 365 g  $U_2O_3$  (entsprechend  $UAl$ ) nach der bei A. angegebenen Darst.-Weise. — 2. Ebenso auch aus Mischungen entsprechend  $UAl_2$ . — Nach (1) sehr feine nadelförmige Kristalle oder silberfarbiges Kristallpulver, indem man die gepulverten Metall-Nieren mit verd. HCl behandelt. D.<sup>20</sup> 5.32 (ber. (D.<sup>20</sup> des U = 18.4) 5.16). Sehr charakteristisches Mikro-Photogramm. Die Kristalle nehmen fast das ganze Bild ein und heben sich vom weißen Al-Grund ab. Sonstige Eigenschaften wie bei a).  
GUILLET.

	GUILLET		
U	40.31	41.4	41.2
Al	59.69	60.4	59.7
$UAl_3$	100.00	101.1	100.9

### Uran und Chrom.

**I. Uran, Chrom und Sauerstoff, auch Stickstoff und Kohlenstoff.** — So lies auf S. 1194 in der ersten Zeile des zweiten Absatzes v. u.

*Auf S. 1196 ist vor „II. Alkaliuranylchromate“ einzufügen:*

D. *Uranylchromat mit Pyridin.*  $2UO_3, 3CrO_3, 2C_5H_5N$ . — Man gibt mehrfach kleine Mengen Pyridin zu einer h. mäßig konz. Lsg. von 10 g Uranyl nitrat und 4 g Chromtrioxyd, die  $HNO_3$  enthält, und läßt abkühlen. Bei Anwendung von überschüssigem Pyridin und besonders in Abwesenheit von  $HNO_3$  erhält man gelbe Ndd. von wechselnden Zuss. — Orangefarbige glänzende Kristalle, denen vielleicht die Konstitution  $[(UO_2, 2C_5H_5N)CrO_4 ::::: UO_2]Cr_2O_7$  zukommt. S. H. C. BRIGGS (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 259).

	BRIGGS		
$UO_3$	55.56	55.66	
$Cr_2O_3$	29.11	28.66	28.93
$C_5H_5N$	15.33	15.4	
$2UO_3, 3CrO_3, 2C_5H_5N$	100.00	99.72	

### Uran und Wolfram.

*Auf S. 1198 ist hinter Abschnitt E. einzufügen:*

F. *Uranylsilicowolframate.* a) *Allgemeines.* — Fügt man zu Lsgg. von 1 Mol. Silicowolframsäure Uranyl nitrat in wachsenden Mengen, dampft die Lsgg. zur Vertreibung von  $HNO_3$  ein, nimmt mit W. wieder auf und läßt durch Erkalten oder Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. umkristallisieren, so erhält man immer intensiv gelbe, vollkommen isotrope isomorphe dicke oktaedrische Kristalle. Das Verhältnis von Säure zu Base ist in diesen Verbb. sehr verschieden, während das Verhältnis zu Säure zu W. nahezu konstant bleibt. Außer den folgenden Verbb. entstehen nach dieser Darst. noch Salze, die sich nicht auf eine einfache Formel zurückführen lassen. Sie bilden die Übergangsglieder zwischen den folgenden Verbb. und sind mit diesen isomorph und in jedem Verhältnis mischbar. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **29** (1896) 343).

b) *Einzelne Verbindungen.* α)  $6UO_3, 3(12WO_3, SiO_2), 91H_2O$ . *Bzw.*  $2UO_3, 3(12WO_3, SiO_2) + 4H_2O.UO_3, 87H_2O$ . — Verliert bei  $115^\circ$  sämtliches  $H_2O$ . WYROUBOFF.

β)  $5UO_3, 3(12WO_3, SiO_2), 90H_2O$ . *Bzw.*  $2UO_3, 3(13WO_3, SiO_2) + 3H_2O.UO_3, 87H_2O$ . — Verliert bei  $105^\circ$  sämtliches  $H_2O$ . WYROUBOFF.

γ)  $3UO_3, 3(12WO_3, SiO_2), 88H_2O$ . *Bzw.*  $2UO_3, 3(12WO_3, SiO_2) + 3H_2O.UO_3, 87H_2O$ . — Verliert bei  $105^\circ$  sämtliches  $H_2O$ . WYROUBOFF.

δ)  $2\text{UO}_3, 3(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 87\text{H}_2\text{O}$ . — Verliert bei  $105^\circ$  60 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 10.09%, ber. 10.11).  $\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$ .

ε)  $5\text{UO}_3, 9(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 264\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $2[2\text{UO}_3, 3(\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 87\text{H}_2\text{O}] + \text{UO}_3, 3\text{H}_2\text{O}, 3(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 87\text{H}_2\text{O}$ . — Verliert bei  $105^\circ$  sämtliches  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$ .

ζ)  $3\text{UO}_3, 6(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 177\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $2\text{UO}_3, 3(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 87\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_3, 3\text{H}_2\text{O}, 3(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 87\text{H}_2\text{O}$ . — Verliert bei  $105^\circ$  132 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 11.19%, ber. 11.25).  $\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$ .

η)  $4\text{UO}_3, 9(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 267\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $2\text{UO}_3, 3(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 87\text{H}_2\text{O} + 2[\text{UO}_3, 3\text{H}_2\text{O}, 3(12\text{WO}_3, \text{SiO}_2), 87\text{H}_2\text{O}]$ . — Verliert bei  $105^\circ$  sämtliches  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$ .

θ) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Scheiden sich beim Eindampfen der Lsg. bei Temp. oberhalb von  $40^\circ$  aus. Die Lsg. wird hierbei so zähe, daß sich die Kristalle nicht mehr von der Mutterlauge trennen lassen. — Stark doppelbrechende äußerst komplizierte Zwillinge.  $\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$ .

	α)	$\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$	β)	$\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$	γ)	$\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$
$\text{UO}_3$	14.52	14.67	12.42	12.71	7.88	7.92
$12\text{WO}_3, \text{SiO}_2$	71.71	71.51	73.60	73.40	77.85	77.66
$\text{H}_2\text{O}$	13.77	13.82	13.98	14.04	14.27	14.40
	100.00	100.00	100.00	100.15	100.10	99.98

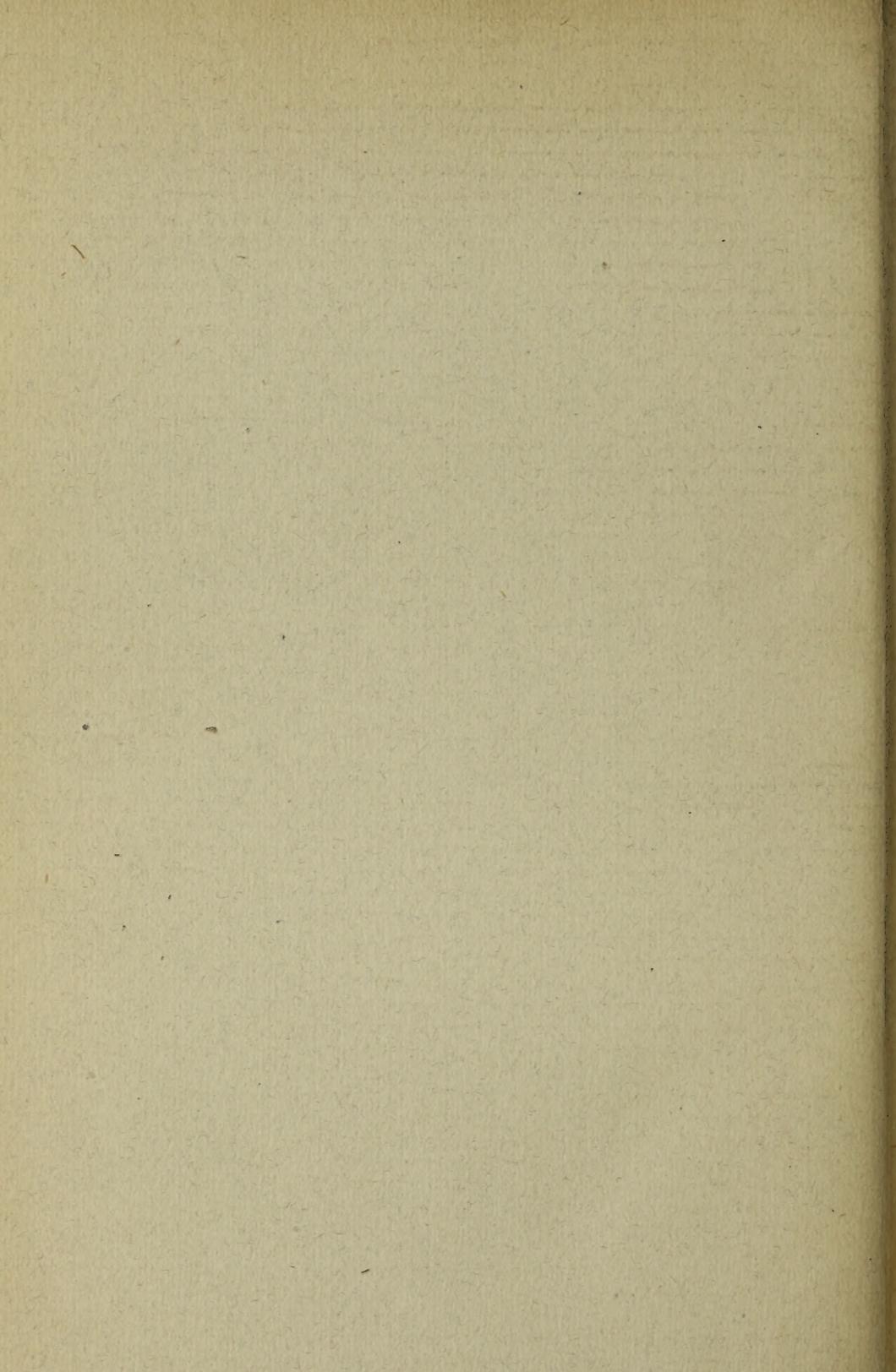
	δ)	$\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$	ε)	$\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$	ζ)	$\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$	η)	$\text{W}_{\text{YROUBOFF}}$
$\text{UO}_3$	5.39	5.53	4.53	4.52	4.09	4.03	3.65	3.09
$12\text{WO}_3, \text{SiO}_2$	79.93	79.57	80.52	80.31	80.82	80.95	81.12	81.16
$\text{H}_2\text{O}$	14.68	14.74	14.95	15.44	15.09	15.01	15.23	15.15
	100.00	99.84	100.00	106.27	100.00	99.99	100.00	99.40

Gustav Haas, A. J. Kieser und Th. Arendt.









WELLESLEY COLLEGE LIBRARY



3 5002 03399 4521

Chem

QD  
151  
G5  
1905

3:2

75580

