

Organische Komplexverbindungen des Molybdäns

Von Prof. Dr.-Ing. habil. G. SPENGLER und Dipl.-Chem. Dr. J. GÄNSHEIMER

Technische Hochschule München

Molybdän neigt stark zur Komplexbildung. Besonders Molybdäntrioxyd, MoO_3 , lösliche Molybdate wie Na_2MoO_4 und Molybdänhalogenide bilden Komplexe mit organischen Komponenten, vor allem mit organischen Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen. Ein Überblick über diese Verbindungen wird gegeben und auf die Darstellung von organischen Ammoniummolybdaten und -tetrathiomolybdaten näher eingegangen.

1778 entdeckte C. W. Scheele das Molybdän. Schon A. L. Lavoisier und J. J. Berzelius synthetisierten und beschrieben zahlreiche Molybdän-Verbindungen^{1, 2}. Aber erst in neuerer Zeit werden Verbindungen des Molybdäns industriell als Katalysatoren, Pigmente, Düngemittelzusätze und Schmiermittel hergestellt³. Organische Molybdän-Verbindungen haben nur in Form von organischen Pigmenten industrielle Verwendung gefunden⁴.

Auf Grund seiner Stellung im Periodensystem bei den Übergangselementen in der 6. Nebengruppe zwischen Chrom und Wolfram ist die chemische Reaktionsweise des Molybdäns außerordentlich vielfältig. Es besitzt die Oxydationszahlen 0, +2, +3, +4, +5 und +6 und die Koordinationszahlen 4, 6 und 8⁵⁾. Bekannt ist die Neigung zur Bildung von Iso- und Heteropolysäuren und besonders ausgeprägt die Tendenz zur Bildung von Komplexen u. a. mit einer ganzen Reihe von organischen Verbindungen als Liganden.

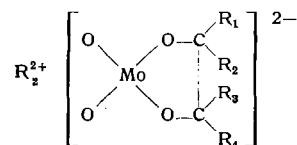
Eine Vielzahl organischer Molybdän-Komplexverbindungen ist bereits bekannt und beschrieben. Die Bindungsverhältnisse wie auch der strukturelle Aufbau dieser Komplexe sind jedoch weitgehend ungeklärt.

Molybdäntrioxyd, lösliche Molybdate wie Natriummolybdat, Molybdänhexacarbonyl und verschiedene Molybdänhalogenide bilden Komplexe mit vielen organischen Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen, in der Hauptsache mit mehrbasischen Säuren, Polyhydroxyl-Verbindungen, Phenolen, Thiophenolen, Xanthogenaten, β -Diketonen und Aminen⁶⁾). Auch existieren Mischoxyde des Molybdäns, die wiederum zur Komplexbildung mit organischen Komponenten neigen. In Molybdaten und Thiomolybdaten kann das anorganische Kation durch organische Basen ersetzt werden. Man erhält so eine Fülle von Verbindungen zwischen Molybdän und organischen Komponenten.

Nachdem die Kenntnisse über die Struktur und die Bindungsverhältnisse der organischen Molybdän-Komplexe noch sehr gering sind und oft nur die empirischen Formeln berichtet werden, werden sie im folgenden nach Art ihrer organischen Komponenten klassifiziert.

1. Komplexe mit mehrbasischen organischen Säuren und Polyhydroxyl-Verbindungen

Molybdänsäure bzw. wasserlösliche Molybdate bilden mit organischen Hydroxyl-Verbindungen (Hydroxysäuren, Alkoholen, Phenolen), die mindestens eine OH-Gruppe in o-Stellung enthalten⁷⁾, und mit organischen mehrbasischen Säuren Komplexe. Dabei nimmt die Neigung zur Komplexbildung mit der Zahl der Hydroxyl-Gruppen zu. Im allgemeinen liegen die Komplexe als Anionen vor und werden in wässriger Lösung aus Molybdänsäure oder einem Molybdänsalz gebildet. Sie sind meist wasserlöslich, können aber mit bestimmten Aminen oder Metallkationen als unlösliche oder schwerlösliche Salze gefällt werden.



Die Komplexe haben im allgemeinen folgende Struktur¹⁾:

Oft variiert aber der strukturelle Aufbau dieser Komplexe in Abhängigkeit von der Oxydationsstufe, in der das Molybdän vorliegt, und der Art der organischen Säure bzw. Polyhydroxyl-Verbindung.

So können diese Komplexe auch als Salze oder gemischte Anhydride, wenn eine mehrbasische Säure verwendet wird, oder als Ester der Molybdänsäure, wenn eine Polyhydroxyl-Verbindung verwendet wird, angesehen werden. In manchen Fällen kann auch der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden^{8, 9, 10}).

Folgende organische Verbindungen bilden Komplexe dieser Art:

Ameisensäure	Hydrochinon
Oxalsäure	Hydroxy-hydrochinon
Milchsäure	Catechine
Malonsäure	Protocatechu-säure
Weinsäure	Protocatechu-aldehyd
Citronensäure	Pyrogallol
Muconsäure	Gallussäure
Salicylsäure	Tannin
Chinolinsäure	1.2-Dihydroxy-naphthalin
Zuckersäure	1.3-Dihydroxy-naphthalin
Ascorbinsäure	Alizarin
Mandelsäure	Adrenalin
Äthylenglykol ¹¹⁾	„Diphenole“
Mannit	Dithiol (1-Methyl-3.4-dimercaptobenzol)

¹⁾ Allgemeine Übersicht: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Molybdän, Syst.-Nr.53, Berlin 1935; Climax Molybdenum Comp., Chemical Data Series Bulletin Cdb-9: Organic Complexes of Molybdenum, New York 1956.

²⁾ A. Linz u. D. H. Killeffer, Ind. Engng. Chem. 47, 1493 [1955].

3) B. H. Danziger, W. G. Kuchle u. E. Labor, ebenda 47, 1492—1516 [1955]; E. R. Purvis, J. Agric. Food Chem. 3, 666 [1955]; B. H. Danziger u. C. H. Kline, Chemic. Engng. News 33, 271, [1955]; G. Spengler, Erdöl u. Kohle 7, 156 [1954]; Z. Ver. dtsh. Ing. 96, 506, 683 [1954].

⁴⁾ W. W. Williams u. J. W. Conley, Ind. Engng. Chem. 47, 1492—1596. [1955].

⁵⁾ D. H. Killeffer, *ebenda* 47, 1492 [1955]. L. Pauling, *General Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940, 1942.

6) Climax Molybdenum Comp., Bull. Cdb-9.

⁷⁾ A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. 4, 302, 355 [1893].

⁸⁾ L. Fernandez u. F. Palazzo, Gazz. chim. ital. 57, 567, 572 [1927].

¹⁰⁾ C. C. Miller, J. Chem. Soc. [London] 1941, 792; C. A. 36, 2228 [1942].

¹¹⁾ J. Brvè, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203, 321 [1936].

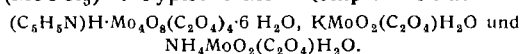
7) J. Byt, C. R. Acad. Sci. 209, 521 [1959].

Diese organischen Hydroxyl-Verbindungen bzw. Säuren bilden nicht nur mit 6-wertigem Molybdän Komplexe, sondern auch mit niedrigeren Oxydationsstufen. So liefert die Oxalsäure Komplexe mit Molybdän der Oxydationsstufen + 3, + 4, + 5 und + 6.

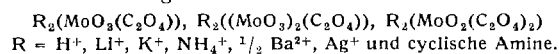
Durch Zugabe von Oxalsäure zu elektrolytisch dargestelltem Mo^{III} entstehen die nichtionogenen Komplexe $\text{Mo}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (wasserlöslich) und $\text{Mo}_4\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (wasserunlöslich).

Mo^{IV} bildet ionogen gebaute Komplexe der Zusammensetzung $\text{R}_2^{2+}(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})^{2-}$, wobei $\text{R}^+ = \text{K}^+$, NH_4^+ oder Pyridinium sein kann. Es sind blaurote, amorphe Verbindungen, die sich rot lösen. Bei Zugabe von Alkali wechselt die Farbe nach blau, bei Zugabe von Säure wieder nach rot. Die Lösungen besitzen schwach reduzierende Eigenschaften. Daneben bildet Mo^{IV} nicht ionogen gebaute Komplexe der Zusammensetzung $\text{Mo}_5\text{O}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ und $\text{Mo}_4\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ als violette und braune, wasserlösliche feste Körper.

Mo^{V} liefert mit Oxalsäure Komplexe der Form $\text{R}^+\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei $\text{R}^+ = \text{Chinolinium}$, Pyridinium , $\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$, K^+ , NH_4^+ sein kann. Diese Verbindungen geben rote Lösungen und zersetzen sich beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure unter Bildung grüner Komplexe der Form $\text{R}_2^{2+}(\text{MoOCl}_5)_2^{2-}$. Typische Mo^{V} -Komplexe sind:



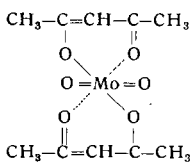
Mo^{VI} bildet drei Typen von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung:



2. Komplexe mit β -Diketonen

Mit β -Diketonen bildet Mo^{VI} Durchdringungskomplexe, für die folgende Strukturform vorgeschlagen wurde:

Diese Komplexe werden aus Molybdäntrioxyd dargestellt als gelbe bis braune Kristalle mit definiertem Schmelzpunkt, die in Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton löslich und in Wasser, Äther, Petroläther unlöslich sind.

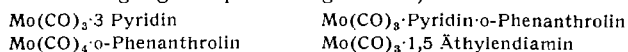


Auch ein Komplex des dreiwertigen Molybdäns mit Acetylaceton der Zusammensetzung $\text{MoO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wurde in Form von braunen Kristallen gefunden, die sich rot lösen. Dieser Komplex ist in Wasser löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Ferner sind Polymere dieses Komplextypus bekannt, die in einem britischen Patent zur Färbung von Kunststoffen vorgeschlagen werden¹²⁾.

3. Komplexe mit organischen Stickstoff-Verbindungen

Am bekanntesten ist die analytisch häufig angewandte Fällung von Molybdän mit 8-Hydroxychinolin, das gemäß der Formel $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ ausgewogen werden kann^{13, 14, 15, 16)}.

Sehr genau untersucht sind die Komplexe zwischen Molybdänhexacarbonyl und organischen Stickstoff-Verbindungen. Von W. Hieber und Mitarbeitern wurden folgende Durchdringungskomplexe dargestellt¹⁷⁾:



- ¹²⁾ E. P. 582899 vom 2. Dez. 1946.
¹³⁾ R. Pribil u. M. Malat, Collect. czechoslov. chem. Commun. 15, 120 [1950]; C. A. 45, 3286 [1951].
¹⁴⁾ R. Pribil u. V. Sedlar, Chem. Listy 44, 200 [1950]; C. A. 45, 5564 [1951].
¹⁵⁾ M. Bowel u. R. Paris, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 4, 267 [1950]; C. A. 44, 10573 [1950].
¹⁶⁾ C. H. R. Gentry u. L. G. Sherrington, Analyst 75, 17 [1950]; C. A. 44, 3404 [1950].
¹⁷⁾ W. Hieber u. F. Mühlbauer, Z. anorg. allg. Chem. 221, 337 [1935]; C. A. 29, 2467 [1935].

Das $\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot 3\text{Pyridin}$ kann noch mit Thiophenol umgesetzt werden, wobei man ein Mercaptometallcarbonyl der Zusammensetzung $\text{H}_5\text{C}_6\text{SMo}(\text{CO})_2 \cdot \text{Pyridin}$ erhält, in dem das Molybdän in der Oxydationsstufe + 1 vorliegt¹⁸⁾.

Bei der Umsetzung von Arylisocyaniden mit Molybdäntrichlorid erhält man Molybdän-hexaarylisocyanide, $\text{Mo}(\text{CNR})_6$, in denen das Molybdän in der Oxydationsstufe 0 vorliegt¹⁹⁾.

Komplexe von charakteristischer Farbe bildet Molybdänsäure mit Tyrosin, Tyramin, Hordenin und ihren 3,5-Dijod-Analogen²⁰⁾.

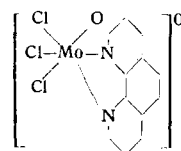
Außerdem werden noch folgende Stickstoff-Verbindungen referiert, die mit Molybdän-Verbindungen Komplexe bilden:

Hydroxypyridin ²¹⁾	Methylenblau ²⁴⁾
Salicylhydroxamsäure ²²⁾	Derivate des Phthalocyanins ²²⁾
Anilin	Glykokoll, Antipyrin, Imidazol ^{25, 26, 27)}
Lecithin	zweiwertige aromatische Amine ^{28, 29)}
Kupferion	gewisse Azofarbstoffe
Proteine ²³⁾	

Im Rahmen eigener Arbeiten untersuchten wir die Reaktionen zwischen Molybdänpentachlorid und organischen Aminen in verschiedenen Lösungsmitteln:

Bei der Umsetzung von Molybdänpentachlorid in absolutem Äthanol mit organischen Aminen unter Luftausschluß in Stickstoff-Atmosphäre tritt Farbumschlag der grünen Molybdänpentachlorid-Lösung nach Orangerot bis Rotbraun ein. Bei den aliphatischen Aminen konnten aus diesen orangeroten Lösungen keine definierten Verbindungen isoliert werden. Mit aromatischen und heterocyclischen Aminen tritt ebenfalls Reaktion unter Farbumschlag ein. Ausnahmen bilden durch Nitro-Gruppen substituiertes Anilin sowie Pyrrol. Ursache für das Ausbleiben der Reaktion ist der Einfluß der Substituenten auf die Elektronenverteilung bzw. beim Pyrrol seine Resonanzstruktur. Die positiv polarisierte Nitro-Gruppe bewirkt im Anilin eine Elektronenverschiebung weg vom Kern und vom Amino-Stickstoff und vermindert damit den basischen Charakter des Amins, was durch Einführung mehrerer Nitro-Gruppen noch verstärkt wird³⁰⁾. Das Pyrrol ist an sich nur sehr schwach basisch und da es ein Natrium- und Kaliumsalz bildet, eigentlich schon als schwache Säure anzusprechen. — Die Reaktionsprodukte fallen meist als oranges bis rotbraunes feinkristallines bzw. amorphes Pulver an. Beim Pyridin und o-Phenanthrolin erhält man schöne nadlige Kristalle.

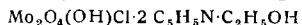
Die Analyse ergibt für die o-Phenanthrolin-Verbindung die Formel $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{o-Phenanthrolin}$, d. h. das Molybdän ist wahrscheinlich oktaedrisch von den sechs Liganden umgeben und der Gesamtkomplex ist nach außen hin 0-wertig.



- ¹⁸⁾ W. Hieber u. C. Scharfenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1012 [1940].
¹⁹⁾ L. Malatesta, A. Sacco u. M. Gabaglio, Gazz. chim. ital. 82, 548 [1952]; C. A. 48, 5131 [1954].
²⁰⁾ W. Komant, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 288, 107 [1951]; C. A. 48, 7477 [1954].
²¹⁾ F. J. C. Kleipool u. J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 59 [1950]; C. A. 44, 5357 [1950].
²²⁾ A. S. Bhaduri u. P. Ray, Sci. and Cult. 18, 97 [1952]; C. A. 47, 2636 [1953].
²³⁾ R. Burre u. J. E. Courtois, Ann. pharmac. franc. 11, 653 [1953]; C. A. 48, 4017 [1954].
²⁴⁾ L. Rasserine u. L. Michelotti, Gazz. chim. ital. 65, 824 [1935]; C. A. 30, 3358 [1936].
²⁵⁾ H. Frey, Ann. Chimie (11) 18, 5 [1943].
²⁶⁾ P. Souchay, Bull. Soc. chim. France 1949, 122.
²⁷⁾ H. Frey u. Z. Soubarew, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 209, 759 [1939].
²⁸⁾ F. B. Ubeda u. E. L. Gonzales, Fisica Quim. 40, 1312 [1944]; C. A. 42, 7193 [1948].
²⁹⁾ T. Dupuis u. C. Duval, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 4, 173 [1950]; C. A. 44, 9860 [1950].
³⁰⁾ L. F. u. M. Fieser, Lehrb. der org. Chem., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954.

Bisher konnte in äthanolischen Lösungen von Molybdänpentachlorid das Molybdänylchlorid nur in Form von Salzen der Molybdän(V)-oxychlorosäure und als Äther-Anlagerungsverbindungen der Form $\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{MoOCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ nachgewiesen werden³¹⁾. Diese Verbindungen sind alle grün und in Wasser leicht löslich. Die von uns gefundene o-Phenanthrolin-Anlagerungsverbindung ist rotbraun, kristallin und in Wasser unlöslich. Das Amin wird durch Erwärmen mit Alkali in Freiheit gesetzt.

Die Analyse des Pyridin-Komplexes ergibt folgende Formel:



d. h. es liegt ein zweikerniger Komplex vor. Für einen derartigen Aufbau der Pyridin-Anlagerungsverbindung spricht die Existenz des von R. G. James und W. Wardlaw isolierten Molybdän(V)-hydroxychlorides $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})\text{Cl} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ ³²⁾. Ferner konnte der in dem Pyridin-Komplex enthaltene Alkohol durch die Jodoform-Probe nachgewiesen werden.

Die Aufklärung des Aufbaus der Reaktionsprodukte von Anilin und m-Toluidin mit Molybdänpentachlorid in absolutem Äthanol stößt auf Schwierigkeiten. Die Analysen lassen nur Schlüsse auf die Bildung von Anlagerungsverbindungen der Amine an Molybdylchlorid (MoO_2Cl) zu. Das Molybdylchlorid konnte bisher weder als solches, noch in Form von Anlagerungsverbindungen isoliert werden. In den von uns gefundenen Verbindungen ist das molare Verhältnis von Molybdylchlorid zu dem entsprechenden Amin nicht ganzzahlig, sondern beträgt beim Anilin 1:1,4 und beim m-Toluidin 1:1,3, d. h. bei der Reaktion von Anilin bzw. m-Toluidin mit einer Lösung von Molybdänpentachlorid in abs. Äthanol lagern sich die Amine offenbar in verschiedenen Molverhältnissen an das Molybdylchlorid. Es entstehen etwa die Verbindungen $\text{MoO}_2\text{Cl} \cdot \text{Amin}$ und $\text{MoO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{Amin}$ nebeneinander. Weder durch Variation der Reaktionsbedingungen noch der Molverhältnisse der Reaktionspartner konnten Anlagerungsverbindungen des Anilins und m-Toluidins an Molybdylchlorid erhalten werden, in denen die beiden Komponenten in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen.

Die anderen festen Reaktionsprodukte konnten nicht analysenrein dargestellt werden.

Auffallend ist der verschiedene Chlor-Gehalt des o-Phenanthrolin-Komplexes einerseits und der Anilin-, m-Toluidin- und Pyridin-Komplexe andererseits. Beim o-Phenanthrolin erhielt man die Anlagerung an Molybdänylchlorid, beim Anilin und m-Toluidin an Molybdylchlorid, beim Pyridin einen zweikernigen Komplex. Die Ursache ist ungeklärt. In allen Fällen wurde ein in gleicher Weise vorbehandelter Äthylalkohol verwendet, in dem sich das Molybdän in gleicher Weise lösen muß. Demnach ist der verschiedene Chlor-Gehalt von der Art des verwendeten Amins abhängig, was nur schwer erklärlich ist.

Ersetzt man den Äthylalkohol durch andere Reaktionsmedien, z. B. Äthylbromid, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, so tritt ebenfalls jeweils zwischen dem Amin und Molybdänpentachlorid Reaktion ein und man erhält

bei den aliphatischen Aminen stark hygroskopische dunkelbraun gefärbte Verbindungen, bei den aromatischen Aminen pulverige, grau bis schwarz gefärbte, deren Konstitution aus den vorliegenden Analysenwerten nicht bestimmt werden konnte. W. Wardlaw und H. W. Webb erhielten aus Molybdänpentachlorid und Pyridin in Chloroform Verbindungen der Zusammensetzung $\text{MoCl}_5 \cdot x \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, wobei $x = 3, 4$ und 5 bedeutet³¹⁾.

Bei Verwendung anderer sauerstoff-haltiger Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, Äthylacetat u. ä., tritt ebenfalls Reaktion unter Farbumschlag von Grün nach Rot ein. So erhält man bei der Reaktion von Molybdänpentachlorid mit Pyridin in Essigsäureanhydrid zunächst Farbumschlag nach Rot. Diese Rotfärbung geht aber beim Kochen unter Rückfluß, bei 140°C , in Grün über. Kühlt man die Reaktionslösung ab, so tritt wieder Farbumschlag nach Rot ein, das rote Reaktionsprodukt zersetzt sich also reversibel bei höheren Temperaturen.

Neben den Aminen reagieren auch organische Thiosäureamide mit Molybdänpentachlorid, wenn man Äthylbromid als Lösungsmittel anwendet. In Äthanol tritt keine Reak-

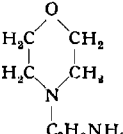
Amin	Reaktionsmedium	Reaktion	Reaktionsprodukt	Löslich in	
n-Propylamin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Äthanol abs.	+	—	—	nicht isolierbar
tert. Butylamin	Äthanol abs.	+	—	—	nicht isolierbar
Di-n-butyl-amin	Äthanol abs.	+	—	—	nicht isolierbar
Morpholin	Äthanol abs.	+	—	—	nicht isolierbar
N-Aminopropylmorpholin 	Äthanol abs.	+	—	—	nicht isolierbar
Äthylamin	Äthylbromid	+	braun amorph	in übl. Lösgsm. unl.	stark hygrosk. nicht analysenrein
Octylamin	Äthylbromid	+	zähe, braune Masse	höheren Alkoholen	nicht analysenrein
Dodecylamin	Äthylbromid	+	braune Paste	Petroläther	nicht analysenrein
Hexadecylamin	Äthylbromid	+	braune Paste	Äthanol, Äther, Benzol	nicht analysenrein
Äthylamin	CCl_4	+	schwarz, amorph	Äthanol	stark hygrosk. nicht analysenrein
Propylamin	CCl_4	+	schwarz, amorph	Äthanol	stark hygrosk. nicht analysenrein
Triisopropanolamin	CCl_4	+	braun	Äthanol	stark hygrosk. nicht analysenrein

Tabelle 1
Umsetzungsversuche von Molybdänpentachlorid mit aliphatischen Aminen

tion ein. Organische Säureamide reagieren nicht mit Molybdänpentachlorid, so daß wir annehmen, daß für die Bindung der Schwefel der Thiosäureamide verantwortlich ist. Bei diesen Reaktionen erhält man an der Luft sehr schnell zersetzliche schwach gefärbte Reaktionsprodukte, die wegen ihrer starken Unbeständigkeit nicht analysiert werden konnten.

In den Tabellen 1—3 sind einige unserer Umsetzungsversuche von Molybdänpentachlorid mit organischen Aminen

³¹⁾ W. Wardlaw u. H. W. Webb, J. chem. Soc. [London] 1930, 2103.

³²⁾ R. G. James u. W. Wardlaw, ebenda 1927, 2154.

Amin	Reaktion	Aussehen des Reaktionsprodukts	Formel	Löslich in	Zersetzungspunkt (°C)
Anilin	+	orange Krist.	$\text{MoO}_2\text{Cl} \cdot 1,4 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Benzol, Chloroform	ca. 160
p-Toluidin	+	orange Nadeln	nicht rein erhältl.	Benzol, Chloroform	ca. 160
m-Toluidin	+	orange Krist.	$\text{MoO}_2\text{Cl} \cdot 1,3 \text{ CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (1.3)	Benzol, Chloroform	ca. 165
α -Naphthylamin	+	orange Krist.	nicht rein erhältl.	Aceton, Benzol, Chloroform	ca. 175
p-Nitranilin	—	—	—	—	—
2,4-Dinitranilin	—	—	—	—	—
N-Methylanilin	+	—	nicht isolierbar	—	—
N-Äthylanilin	+	—	nicht isolierbar	—	—
Piperidin	+	—	nicht isolierbar	—	—
Benzidin	+	oranges Pulver	nicht rein erhältl.	—	—
o-Tolidin, 3,3'-Dimethylbenzidin ($-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2(3,3':4,4')$)	+	oranges Pulver	nicht rein erhältl.	—	—
2,4-Diamino-toluol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2(1,2,4)$	+	oranges Pulver	nicht rein erhältl.	—	—
Pyrrrol	+	schwarz amorph	nicht rein erhältl.	—	—
Pyridin	+	rote Nad.	$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	in übl.org.Lösngsm.unlös.	ca. 140
p-Amino-acetanilid $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (1.4)	+	—	nicht isolierbar	—	—
o-Phenanthrolin	+	rotbraune Nadeln	$\text{MoOCl}_3 \cdot \text{o-Phenanthrolin}$	in übl.org.Lösngsm.unlös.	über 200

Tabelle 2

Umsetzung von Molybdänpentachlorid mit aromatischen und heterocyclischen Aminen (Lösungsmittel: Absolutes Äthanol)

Verwendetes Amin	Reaktionsmedium	Reakt.	Aussehen des Reakt.-prod.	Löslich in:	
Pyridin	Äther	+	—	—	nicht rein isolierbar
Pyridin	Aceton	+	—	—	nicht rein isolierbar
Pyridin	Äthylacetat	+	—	—	nicht rein isolierbar
Pyridin	Methanol	+	rote, hygroskopische Masse	—	nicht rein isolierbar
Pyridin	Essigsäureanhydr.	+	rote Kristalle	—	nicht rein isolierbar
Anilin	CCl_4	+	gelbbraunes Pulver	Methanol Äthanol	nicht rein isolierbar
p-Toluidin	CCl_4	+	braunes Pulver	Methanol Äthanol	nicht rein isolierbar
m-Toluidin	CCl_4	+	zähe, braune Masse	—	nicht rein isolierbar
N-Methylanilin	CCl_4	+	braunes Pulver	unlös.	nicht rein isolierbar
N-Äthylanilin	CCl_4	+	schwarze Masse	—	nicht rein isolierbar
p-Toluidin	CS_2	+	braunes Pulver	Methanol Äthanol	nicht rein isolierbar
Thiobenzamid	Äthylbromid	+	oranges Pulver	Methanol Aceton	nicht rein isolierbar, sehr zersetzl.
Thioacetamid	Äthylbromid	+	helloliv-grünes Pulver	Aceton	nicht rein isolierbar, sehr zersetzl.
Thioacetanilid	Äthylbromid	+	braunes Pulver	—	nicht rein isolierbar, sehr zersetzl.

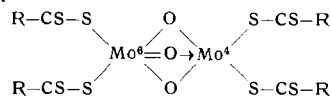
Tabelle 3. Umsetzung von Molybdänpentachlorid mit organischen Aminen in anderen Lösungsmitteln als Äthanol

zusammengestellt, in denen das verwendete Amin, das Reaktionsmedium und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte angegeben werden.

4. Komplexe mit organischen Schwefel-Verbindungen

Neben den Komplexen des Molybdäns mit mehrbasischen Säuren bzw. Polyhydroxyl-Verbindungen, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, sind besonders die Umsetzungsprodukte von Molybdaten mit Xanthogenaten von Bedeutung, vor allem hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus.

Bei der Reaktion von Xanthogenaten mit Molybdaten bilden sich tiefgefärbte, kristalline Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{ROCSS})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$, wobei R = Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Isoamyl- sein kann. Für diese Verbindungen wurde von L. Malatesta folgende Strukturformel vorgeschlagen³³⁾:

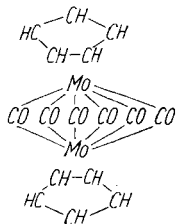


mit 4- und 6-wertigem Molybdän in der Molekel. Diese Struktur würde die tiefe Farbe der Lösungen, das metallische Aussehen der Kristalle und die starke Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet erklären. Analog gebaute Komplexe mit höheren Xanthogenaten, z. B. Decylxanthogenat, werden als Zusätze für Schmiermittel bei hohen Druckbeanspruchungen vorgeschlagen, da diese Xanthogenate in Mineralölen löslich sind und sich unter den Druck- und Temperaturverhältnissen der Schmierung an den Schmierstellen unter Bildung schmierfähiger Grenzschichten zersetzen³⁴⁾.

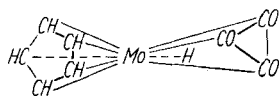
³³⁾ L. Malatesta, Gazz. chim. Ital. 69, 408 [1939]; C. A. 34, 82 [1940].
³⁴⁾ G. Hugel, F. P. Nr. 1099955 vom 14. Sept. 1955.

5. Komplexe mit verschiedenen organischen Komponenten

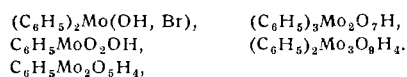
Neben Molybdaten und Molybdänhalogeniden zeigt Molybdänhexacarbonyl eine starke Tendenz zur Komplexbildung. So bildet es mit Cyclopentadien einen Komplex, dessen Struktur als „triple-decker sandwich“ bezeichnet wurde³⁵⁾:



Die Summenformel lautet $(C_5H_5Mo(CO)_3)_2$. E. O. Fischer gelang die Spaltung dieses Dimeren in Monomere durch Absättigung der entstehenden Radikale mit Wasserstoff³⁶⁾. Er erhielt Cyclopentadienyl-metallcarbonylwasserstoffe des Cr, Mo und W der Zusammensetzung $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ und schlägt folgende Struktur für diese Verbindungen vor:



Durch Umsetzung von Molybdänhalogeniden mit Grignard-Verbindungen bzw. Lithiumphenyl, stellte F. Hein folgende Komplexe dar³⁷⁾:



Außer diesen Komplexen wurden noch Methylarsinatomolybdate³⁸⁾ und substituierte Molybdän(V)-chloride³⁹⁾ dargestellt. Und zwar wird das Chlor im Molybdänpentachlorid teilweise durch Phenol, Kresol, Naphthol, Thiophenol ersetzt. Nach A. Fischer⁴⁰⁾ und E. Brandt werden diese Verbindungen und analog gebaute als Hochdruckschmiermittelzusätze vorgeschlagen.

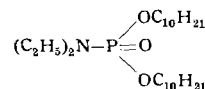
6. Komplexe des Molybdänblaus

Behandelt man angesäuerte Molybdat- oder Molybdäntrioxyd-Lösungen mit Reduktionsmitteln wie Zink, Schwefelwasserstoff, Molybdän, schwefliger Säure u. ä., so erhält man tiefblaue, kolloide Lösungen von Mischoxyden des Molybdäns, die etwa die Formel $MoO_2 \cdot 4 MoO_3 \cdot 6 H_2O$ besitzen^{41, 42, 43, 44, 45)}. Je nach Art der Darstellung treten Abweichungen von der angegebenen Formel und auch Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Molybdänblau-Arten auf. Das Molybdänblau kann auch als schwache Säure aufgefaßt werden, da es Salze der Form $R(Mo_2VO_4(OH)_7)$, $R = NH_4^+$, $1/2 Ba^{2+}$; $R_4(Mo_2VO_5(Mo_2VO_7)_2) \cdot xH_2O$, $R = NH_4^+$, Na^+ , K^+ und $(NH_4)_3H_4(Mo^V(Mo^VIO_4)_6) \cdot 5 H_2O$ ⁴⁶⁾ bildet.

Bei geeigneter Arbeitsweise erhält man in organischen Lösungsmitteln, vor allem Butanol, lösliche Molybdän-

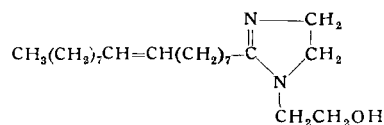
blau-Arten, die nach G. Hugel⁴⁷⁾ mit höheren Alkoholen und nach unseren Arbeiten auch mit höheren Aminen und sulfurierten Aminen Komplexe der Form $MoO_2 \cdot 4 MoO_3 \cdot 3 ROH$ bilden, die in Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Heptan und in Mineralölen löslich sind.

Führt man die Reduktion des Molybdäns in Anwesenheit von Phosphaten durch, so erhält man Molybdänblau-Komplexe, die Phosphorsäure enthalten mit der Zusammensetzung $H_3PO_4(MoO_2 \cdot 4 MoO_3)_2 \cdot 4 H_2O$. Die Phosphorsäure kann auch durch Arsensäure oder Borsäure ersetzt werden. Verwendet man nach G. Hugel⁴⁷⁾ substituierte Phosphorsäuren, wie Phosphorsäureester, Phosphorsäureesteramide, Thiophosphorsäureester, Thiophosphorsäureesteramide oder Alkylphosphorsäureester an Stelle der Phosphorsäure, so treten diese in den Molybdänblau-Komplex. Diese Komplexe sind in Kohlenwasserstoffen und Mineralölen löslich und werden als Schmierölzusätze vorgeschlagen. So wird z. B. die Wirkung von Diäthylamidododecylphosphat



im Molybdänblau-Komplex beschrieben.

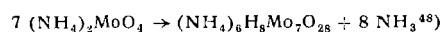
Wie wir gefunden haben, reagiert Molybdänblau mit Aminen oft unter Bildung kristalliner Niederschläge. So konnten wir z. B. bei der Umsetzung von Molybdänblau mit 1-Oxyäthyl-2-heptadecen(8,9)-glyoxalidin



einen kristallinen, nadelförmigen blauen Niederschlag erhalten, dessen struktureller Aufbau noch geklärt werden soll.

7. Organische Ammoniummolybdate

Normales Ammoniummolybdat gibt leicht Ammoniak ab unter Bildung des Paramolybdates:



Diese Reaktion ist reversibel und es sind die verschiedensten Ammoniummolybdate bekannt⁴⁹⁾. Besonders hervorstechend ist die Neigung der Molybdate, in sauren Lösungen kondensierte Komplex-Ionen zu bilden. Es kristallisieren dann verschiedene Polymolybdate aus, je niedriger das p_H , umso größer ist der Polymolybdat-Komplex. In stark sauren Lösungen werden diese Aggregate so groß, daß sie nicht länger in Lösung bleiben können und MoO_3 ausfällt. Das Ammonium-Ion in den Ammoniummolybdaten kann durch organische Amine ersetzt werden. Hierfür gibt es zwei Darstellungsmethoden: Lösen von Molybdänsäure im Amin oder doppelte Umsetzung zwischen dem organischen Ammonium-Salz und einem Molybdat. Dabei erhielten wir nicht nur Dimolybdate wie C. A. Krause u. a.⁵⁰⁾, sondern auch Mono- und Octamolybdate und beim Methylamin ein dem Ammoniumparamolybdat analog gebautes Methylammoniumparamolybdat $(CH_3NH_3)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$. Die Darstellung und Isolierung der reinen Salze ist in vielen Fällen schwierig, da auch Mischungen von Polymeren verschiedener Länge, die in Lösung miteinander im Gleich-

⁴⁷⁾ G. Hugel, F. P. 1099953 vom 14. Sept. 1955.

⁴⁸⁾ D. H. Killeffer u. A. Linz: Molybdenum Compounds, New York-London 1952.

⁴⁹⁾ Gmelins Handb. d. anorg. Chem., Molybdän, System Nr. 53, Berlin 1935, S. 253.

⁵⁰⁾ A. C. Krause u. F. C. Krauskopf, J. Amer. chem. Soc. 47, 1689 [1925].

³⁵⁾ G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 76, 209 [1954].

³⁶⁾ E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. Chem. 282, 47 [1955].

³⁷⁾ F. Hein, diese Ztschr. 51, 507 [1938].

³⁸⁾ P. Souchay, Bull. Soc. chim. France 1947, 914; C. A. 42, 4428 [1948].

³⁹⁾ A. Rosenheim u. Ch. Nernst, Z. anorg. Chem. 214, 220 [1933].

⁴⁰⁾ DBP. 954448 vom 20. Dez. 1956.

⁴¹⁾ Sch. R. Zinzadze, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde A 16, 134 [1930].

⁴²⁾ G. Brauer: Handb. d. präp. anorg. Chem. Stuttg. 1954, S. 1054.

⁴³⁾ J. Duclaux u. R. Titeca, Rev. gén. Colloides 7, 289 [1929].

⁴⁴⁾ D. Sachs, J. chim. phys. 29, 1932, 474.

⁴⁵⁾ R. Lautié, Bull. Soc. chim. France (5) 7, 108 [1934].

⁴⁶⁾ Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., Molybdän, System Nr. 53, Berlin 1935, S. 144.

wicht stehen, und auch verschiedene Hydrate der Polymeren miteinander auskristallisieren können.

Von zahlreichen organischen Aminen, von denen einige in Tabelle 4 zusammengefaßt sind, wurden Molybdate dargestellt. Dabei wurde gefunden, daß Monomolybdate der Form $R^+H^+(MoO_4)^{2-}$ bzw. $R_2^{2+}(MoO_4)^{2-}$ vom tert. Butylamin, Octylamin und Dodecylamin gebildet werden, wobei R^+ das entsprechende organische Ammonium-Ion bedeutet.

Meist entstehen Dimolybdate der Form $R^+H^+(Mo_2O_7)^{2-}$ bzw. $R_2^{2+}(Mo_2O_7)^{2-}$, so beim n-Propylamin, Dioctylamin, Pyridin, Anilin, p-Toluidin, m-Toluidin, o-Tolidin, N-Methylanilin und N-Äthylanilin.

Vom Pyridin wurden zwei Molybdate isoliert, das Dimolybdat (Darstellung durch Lösen von Molybdänsäure in Pyridin) und ein Octamolybdat der Zusammensetzung $(C_5H_5NH)_2Mo_8O_{25} \cdot 24 H_2O$ (Darstellung durch doppelte Umsetzung).

Bemerkenswert ist, daß vor allem Molybdate der aromatischen Amine, aber auch das Molybdat von Dioctylamin, die durch doppelte Umsetzung dargestellt werden, zuerst mit hohem Amin-Gehalt anfallen, der bei Behandlung mit Aceton zurückgeht und z. B. beim m-Toluidin zur Bildung des sauren Dimolybdats führt. Beim Dioctylamin liegt vermutlich nach der Reaktion von Dioctylammoniumhydrochlorid mit Natriummolybdat das normale Dioctylammoniumdimolybdat vor, das bei Behandeln mit Petroläther in saures Dioctylammoniumdimolybdat übergeführt wird, wobei das freiwerdende Amin in den Petroläther übergeht und durch Verdampfen desselben erhalten werden kann.

Das Dioctylammoniumdimolybdat besitzt im Gegensatz zu den anderen Molybdaten einen definierten Schmelzpunkt und ist in zahlreichen organischen Lösungsmitteln löslich, zeigt also in seinen Eigenschaften deutliche Abweichungen gegenüber den anderen Molybdaten.

8. Organische Ammoniumtetrathiomolybdate

Ersetzt man im normalen Ammoniummolybdat $(NH_4)_2MoO_4$ den Sauerstoff durch Schwefel, so gelangt man zum Ammoniumtetrathiomolybdat, $(NH_4)_2MoS_4$. Bereits J. J. Berzelius⁵¹⁾ stellte diese Verbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Ammonium-

molybdat-Lösung dar. Analog können die Thiomolybdate von aliphatischen Aminen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Lösungen der entsprechenden organischen Ammoniummolybdate gewonnen werden. Einfacher gelingt die Darstellung durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Lösung des betreffenden Amins und Einleiten von Schwefelwasserstoff; man erhält hierbei schöne, tiefrote Kristalle, die sich aus Wasser, Äthanol oder wäßrigem Äthanol gut umkristallisieren lassen.

Bei dieser Arbeitsweise erhält man die Tetrathiomolybdate der entsprechenden Amine $R_2^{2+}(MoS_4)^{2-}$, wobei R^+ das organische Ammonium-Ion bedeutet. Die Thiomolybdate bilden im Gegensatz zu den Molybdaten keine Polythiomolybdate, beim Ansäuern tritt Zersetzung nach: $MoS_4^{2-} + 2 H^+ = MoS_3 + H_2S$ unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Molybdäntrisulfid ein.

Thiomolybdate von wasser-unlöslichen aliphatischen Aminen stellt man dar, indem man das Amin in Äthanol oder Propanol gibt, darin die Molybdänsäure — evtl. unter Erwärmen — löst und dann Schwefelwasserstoff einleitet. Man erhält in allen Fällen schön ausgeprägte, rote Kristalle.

Versucht man die Thiomolybdate von aromatischen Aminen analog darzustellen, so erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von z. B. Aniliniummolybdat braun-schwarze Fällungen von Molybdänsulfid. Ebenso führt die andere Möglichkeit, nämlich Molybdänsäure in einem aromatischen Amin zu lösen und dann in die Lösung Schwefelwasserstoff einzuleiten, nicht zum Erfolg. Denn beim Versuch in einem aromatischen Amin Molybdänsäure zu lösen, tritt in jedem Fall Oxydation des Amins ein.

Nach G. Hugel⁵²⁾ können aber die Thiomolybdate von aromatischen Aminen auf zwei Arten erhalten werden:

a) durch doppelte Umsetzung von Lösungen von Natriumtetrathiomolybdat mit solchen, die äquivalente Mengen an Sulfaten, Chloriden oder Acetaten von aromatischen Aminen enthalten.

b) durch doppelte Umsetzung einer Natriumtetrathiomolybdat-Lösung mit festen aromatischen Ammoniumsalzen (Sulfaten, Chloriden, Acetaten) in ebenfalls äquivalenten Mengen.

⁵¹⁾ J. J. Berzelius, Pogg. Ann. 7, 270 [1826].

⁵²⁾ G. Hugel, F. P. 1099954 vom 14. Sept. 1955.

Amin	Formel	Aussehen	Analyse			
			Mo (%)		N (%)	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Methylamin	$(CH_3NH_2)_2Mo_2O_7 \cdot 4 H_2O$	weißes Pulver	50,91	51,0	0,06	0,1
n-Propylamin	$(C_3H_7NH_2)_2Mo_2O_7 \cdot 0,5 H_2O$	weißes Pulver	44,31	44,5	6,47	5,9
tert. Butylamin	$((CH_3)_3CNH_2)_2MoO_4$	sechseck. Blättchen	31,13	31,2	9,09	9,0
Octylamin	$(C_8H_{17}NH_2)HMoO_4$	weißes Pulver	32,80	32,8	4,77	4,5
Di-2-äthyl-hexylamin (Dioctylamin)	$((C_8H_{17})_2NH_2)HMo_2O_7$	weißes Pulver	35,05	34,8	2,56	2,7
Dodecylamin	$(C_{12}H_{25}NH_2)_2MoO_4$	schuppige Kristalle	17,25	17,5	5,15	5,4
Pyridin	$(C_5H_5NH)HMo_2O_7$	kleinkristall. Pulver	49,86	49,8	3,64	3,8
	$(C_5H_5NH)_2Mo_8O_{25} \cdot 24 H_2O$	kleinkristall. Pulver	43,6	43,7	1,59	1,5
Anilin	$(C_6H_5NH_2)_2Mo_2O_7$	hellgelbe Nadeln	39,01	39,0	5,69	5,7
Methylanilin	$(C_6H_5NCH_3)_2HMo_2O_7$	klare Krist.	46,50	46,6	3,39	3,4
Äthylanilin	$(C_6H_5NC_2H_5)_2HMo_2O_7$	klare Krist.	44,96	44,9	3,29	3,4
p-Toluidin	Misch. v. $(CH_3C_6H_4NH_2) \cdot HMo_2O_7$ u. $(CH_3C_6H_4NH_2)_2 \cdot Mo_2O_7$ im Verhältnis 1:1	farbl. Pulver	41,12	41,2	4,50	4,5
m-Toluidin	Mischg. v. $(CH_3C_6H_4NH_2) \cdot HMo_2O_7$ u. $(CH_3C_6H_4NH_2)_2 \cdot Mo_2O_7$ im Verhältn. 1:1	Kristallnadeln	41,12	41,0	4,50	4,5
	$(CH_3C_6H_4NH_2)HMo_2O_7$	Kristallnadeln	46,47	46,7	3,38	3,5
3,3'-Dimethylbenzidin (o-Tolidin)	$C_6H_3CH_3NH_2)_2HMo_2O_7$ $C_6H_3CH_3NH_2)_2HMo_2O_7 \cdot H_2O$	weißes Pulver	45,47	45,7	3,32	3,3

Tabelle 4. Organische Ammoniummolybdate

Amin	Formel	Aussehen	Zersetzung (°C)	Analyse						Löslich in:
				Mo		S		N		
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
Methylamin	(CH ₃ NH ₂) ₂ MoS ₄	Prismen	110—115	33,28	32,2	44,48	44,5	9,72	9,6	Methanol (schwerlös.
Äthylamin	(C ₂ H ₅ NH ₃) ₂ MoS ₄	Prismen	150—155	30,60	30,3	40,8	41,3	8,92	8,9	Methanol (schwerlös. Äthanol)
Propylamin	(C ₃ H ₇ NH ₃) ₂ MoS ₄	Prismen	115—120	28,02	28,0	37,45	37,6	8,18	8,2	Methanol, Äthanol
tert. Butylamin	((CH ₃) ₃ CNH ₃) ₂ MoS ₄	Prismen	153—156	25,76	25,6	34,43	34,4	7,52	7,5	Methanol, Äthanol
Octylamin	(C ₈ H ₁₇ NH ₃) ₂ MoS ₄	Prismen	128—135	19,6	19,6	26,1	25,6	5,71	5,7	Methanol, Äthanol
Dodecylamin	(C ₁₂ H ₂₅ NH ₃) ₂ MoS ₄	Prismen	120—123	15,78	15,8	21,09	20,1	4,60	4,6	schwerlös. Methanol, Äthanol
Dimethylamin	((CH ₃) ₂ NH ₂) ₂ MoS ₄	—	111—115	30,52	29,9	40,80	40,3	8,91	8,9	unlös.
Diäthylamin	((C ₂ H ₅) ₂ NH ₂) ₂ MoS ₄	Prismen	120—123	25,76	25,8	34,43	34,4	7,52	7,6	unlös.
Morpholin	<div><div><div>CH₂—CH₂</div><div><div>O</div><div>CH₂—CH₂</div></div><div>NH₂</div></div>)MoS₄</div>	rhomb. Blättchen	158—160	23,96	24,1	32,02	32,1	6,99	7,2	Wasser, (Methanol, Äthanol, schwerlös.)
Piperidin	(C ₅ H ₁₁ NH) ₂ MoS ₄	Prismen	115—120	24,20	24,2	32,34	32,9	7,06	—	schwerlös. Methanol, Äthanol
Tetramethyl-ammoniumhydroxyd	((CH ₃) ₄ N) ₂ MoS ₄	rhomb. Blättchen	über 200	25,60	25,8	34,13	34,0	7,46	—	unlös.

Tabelle 5. Organische Ammoniumtetrathiomolybdate

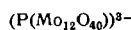
Wir haben versucht hiernach aromatische Thiomolybdate darzustellen, können aber die Angaben *Hugels* nicht bestätigen. Die Darstellung gelang nicht.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über einige organische Ammoniumtetrathiomolybdate.

9. Molybdän in organischen Pigmenten

Molybdän wird in organischen Pigmenten in Form der Heteropolysäuren Phosphormolybdänsäure und Phosphormolybdänwolframsäure angewandt^{4, 53}). Diese bilden nämlich neben Phosphorwolframsäure mit zahlreichen organischen basischen Farbstoffen Niederschläge, die Pigmente guter Brillanz und großer Licht-, Wärme- und Wasserstabilität darstellen. Farbstoffe, die mit Phosphormolybdänsäure gefällt werden, sind in den USA als PMA (phosphomolybdic acid), solche die mit Phosphorwolframsäure gefällt werden, als PTA (phosphotungstic acid), und solche, die mit einer Mischung beider gefällt werden, als PTMA (phosphotungsticmolybdic acid) bekannt. Als Farbstoffkomponenten werden besonders Fuchsonium-Farbstoffe wie Malachitgrün, Methylviolett, Brilliantgrün, Victoria-blau, Xanthyliumsalze wie Rhodamine und Thioflavine angewandt^{54, 55}).

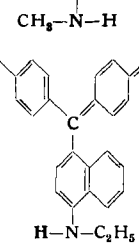
Molybdän bildet zwei Phosphormolybdänsäuren. Eine stabile Form mit einem Verhältnis Phosphorsäureanhydrid zu Molybdäntrioxyd 1:24 und eine weniger stabile Form mit einem Verhältnis 1:18^{56, 57, 58, 59}). Beide Formen kristallisieren mit Kristallwasser. Die Pigmente werden nach *W. W. Williams* und *J. W. Conley* mit der Phosphormolybdänsäure 1:24 gebildet, die folgendermaßen gebaut ist:

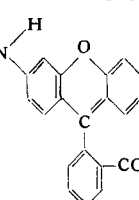


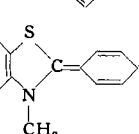
Über den Aufbau der Pigmente bestehen zwei Auffassungen: Die eine besagt, daß eine normale Salzbindung zwischen dem organischen Farbstoff und dem Phosphormolyb-

dänsäureanion vorliegt. Die Pigmente hätten dann folgenden Aufbau^{55, 60}):

Methylviolett: $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -- $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]^{3-}$

Victoria-blau: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -- $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]^{3-}$

Rhodamin 6G: C_2H_5 -- $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]^{3-}$

Thioflavin T: CH_3 -- $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]^{3-}$

Die andere Auffassung besagt, daß der Farbstoff nur an die Heteropolysäure adsorbiert wird⁶¹).

10. Schluß

Es wurde versucht, einen Überblick über solche organische Komplexverbindungen zu geben, die Molybdän und organische Komponenten in einer Molekel enthalten. Diese Verbindungen dürften ein ganz allgemeines Interesse besitzen. Über eine mögliche technische Verwendung soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Eingegangen am 11. April 1957 [A 816]

⁵³) *W. W. Williams* u. *J. W. Conley*, Ind. Engng. Chem. 47, 1516 [1955].

⁵⁴) *E. R. Allen*, in Encyclopedia of Chem. Technology, herausgeg. v. *R. E. Kirk* u. *D. F. Othmer*, Bd. 10, New York 1953, S. 674.

⁵⁵) *L. S. Pratt*: Chemistry and Physics of Organic Pigments, New York 1947, S. 133.

⁵⁶) *H. J. Wu*, J. biol. Chemistry 43, 189 [1920].

⁵⁷) *L. Pauling*, in: Molybdenum Compounds von *D. H. Killeffer* u. *A. Linz*, New York 1952, S. 95.

⁵⁸) *L. F. Autenrieth* u. *R. K. Osterheld*, in: Encyclopedia of Chem. Technology von *R. E. Kirk* u. *D. F. Othmer*, New York, Bd. 7, 1953, S. 458.

⁵⁹) *J. F. Keggin*, Nature [London] 132, 351 [1933].

⁶⁰) *K. M. Richards*, J. Soc. Dyers Colourists 52, 378 [1939].

⁶¹) *A. Linz* u. *L. W. Coffey*, Amer. Ink Maker 17, Nr. 9, S. 39, Nr. 10, S. 29, Nr. 11, S. 27 [1939].