

Mittheilungen.

23. Peter Klason: Ueber ein neues Oxyd des Molybdäns: Molybdänsemipentoxyd.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. A. Rosenheim.)

Schon Berzelius wusste, dass Jodwasserstoffsäure reducirend auf die salzsaure Lösung der Molybdänsäure einwirkt. Erst F. Mauro und L. Danesi¹⁾ haben aber die dabei stattfindende Reaction quantitativ verfolgt und gefunden, dass auf 1 Molekül Molybdänsäure genau 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt wird. Die Reaction ist von ihnen benutzt worden, um Molybdänsäure quantitativ zu bestimmen. Die Methode ist auch wirklich brauchbar, wie später Friedheim und Euler²⁾ ausführlich bestätigten. Es ist dabei auch gezeigt worden, dass die reducirte salzsaure Lösung sich wie eine Lösung von Molybdänpentachlorid in Wasser verhält, d. h. sie giebt mit Ammoniak rostbraunes Bioxydhydrat, während die Lösung Molybdänsäure enthält. Dieses Verhalten zeigt nämlich nach Debray die wässrige Lösung von Molybdänpentachlorid.

Man wird sich weiter erinnern, dass Molybdänpentachlorid, welches zuerst von Berzelius dargestellt wurde, von ihm als dem Bioxyd entsprechendes Molybdäntetrachlorid angesehen wurde.

Blomstrand, welcher die Verbindung zuerst analysirte, bestätigt die Vermuthung von Berzelius. Es ist Debray's Verdienst, die wahre Sachlage der Dinge festgestellt zu haben; er bestimmte sogar das Vol.-Gew. des Pentachlorids in Gasform. Für Berzelius und Blomstrand war selbstverständlich die Fällung mit Ammoniak Bioxydhydrat, eine Angabe, die Debray bestätigt, offenbar dadurch veranlasst, weil die Lösung gleichzeitig »reichliche Mengen Molybdänsäure enthält«. Ich werde in Folgendem zeigen, dass die Untersuchung hier zum zweiten Male auf Irrwege führte. Molybdänbioxydhydrat ist noch niemals dargestellt worden. Was man als solches aufgefasst hat, ist ein mehr oder weniger reines Hydrat des Pentoxys, welches Hydrat sogar in das wasserfreie Oxyd, Mo_2O_5 , übergeführt werden kann. Da nun Molybdänsäureanhydrid gewöhnlich Molybdäntrioxyd genannt wird, lässt sich Mo_2O_5 nur schwierig in Analogie mit Phosphorpentoxyd benennen; ich möchte daher den Namen Molybdänsemipentoxyd in Analogie mit z. B. Molybdänsesquioxyd vorschlagen. Zweckmässig können auch der Complex MoO Molybdänyl und MoO_2 Molybdon genannt werden in Analogie mit den entsprechenden

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., 120, 507. ²⁾ Diese Berichte 28, 2061.

Schwefelverbindungen. Die Verbindung $\text{MoO} \cdot \text{Cl}_3$ — dem Phosphoroxychlorid entsprechend — wird demnach Molybdänylchlorid und $\text{MoO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ Molybdonchlorid genannt.

Ammonium-Molybdänylchlorid,
 $(\text{NH}_4)_2 \text{MoOCl}_5$ oder $\text{MoO} \cdot \text{Cl}_3 + 2 \text{NH}_4 \text{Cl}$.

Man löst 200 g Ammoniummolybdat in 600 cem reiner rauchender Salzsäure. Hierzu wird auf jedes At. Molybdän 1 Mol. Jodammonium und 0.1 Mol. Salmiak (oder 1 Mol. Jodwasserstoff in concentrirter Lösung und 1.1 Mol. Salmiak) zugesetzt. Das Gemisch wird auf dem Sandbade mit vorgelegter, gekühlter Vorlage destillirt, bis nur noch schwache Joddämpfe übergehen, was in der Regel erst durch wiederholte Zusätze von concentrirter Salzsäure während der Destillation erreicht wird.

Der Rückstand wird nun unter Kühlung mit Chlorwasserstoff vollständig gesättigt, wobei die Farbe der Lösung von dunkelbraun in grün umschlägt.

Wenige Stunden nach beendigter Sättigung krystallisirt in grossen Mengen ein prachtvoll grasgrün gefärbtes Salz in Octaedern aus. Das Salz wird von der Mutterlauge abgesaugt, mit rauchender Salzsäure gewaschen und darnach stark gepresst. Es ist an der Luft vollständig haltbar und wird dabei weder oxydirt, noch zerfliesst es. Fast die ganze Menge Molybdänsäure kann in diese Verbindung übergeführt werden. Aus der gesättigten, wässrigen Lösung kann es durch Einleiten von Chlorwasserstoff wieder zur Krystallisation gebracht werden.

Ber. Mo 29.49, Cl 54.53, N 8.61, H 2.46.

Gef. » 29.14, » 54.21, » 8.52, » 2.54.

Molybdän kann hier wie in allen Molybdänylverbindungen auch durch Permanganat titrimetrisch bestimmt werden. Bei Anwesenheit von Salzsäure verfährt man zweckmässig in der Weise, dass die in einem grossen Kolben befindliche Lösung mit Schwefelsäure in bedeutenden Mengen versetzt wird. Es wird nun Permanganat bis zur Blaufärbung zugesetzt, nachher etwas Jodkalium, zuletzt unterschwellig-saures Natrium. Bei Gegenwart von Molybdänsäure kann bekanntlich Chlor weder gewichts- noch maass-analytisch nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden. Dieses gilt aber nicht bei den Molybdänylverbindungen, die nach Zusatz von Schwefelsäure (nicht Salpetersäure, welche schon in der Kälte oxydirend wirkt) sowohl gewichts- wie maass-analytisch richtige Zahlen für den Chlorwasserstoff geben.

Das Ammoniummolybdänylchlorid kommt andeutungsweise in der Literatur schon einige Mal vor. Nach Berzelius soll sich Molybdänpentachlorid mit Salmiak in wässriger Lösung verbinden. Blomstrand

erhielt, wenn auch schwierig und in geringer Menge, grüne Krystalle durch Sättigung einer Salmiaklösung mit Molybdänpentachlorid. Die grösste Menge ging dabei in Molybdänblau über. Er giebt der Verbindung die Formel $2 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{MoCl}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$, eine Zusammensetzung, die jedenfalls sehr weit von der Wahrheit liegt. In dieser Weise lässt sich das Salz nicht darstellen oder doch nur in schlechter Ausbeute und sehr unrein.

Ammoniummolybdänylchlorid löst sich leicht in Wasser unter gelinder Wärmeentwicklung. Die Farbe der Lösung ist ziemlich ähnlich derjenigen der Jodlösung. Das Salz ist dabei vollständig hydrolysiert, sodass die drei Chloratome direct mit Alkali titirt werden können. Im hydrolysierten Zustande ist die Lösung leicht autoxydabel, wobei Molybdänblau gebildet wird. Eine concentrirte wässrige Lösung kann durch Zusatz von rauchender Salzsäure wieder grün gemacht werden und ist nun nicht mehr autoxydabel. Das Salz wird auch von Alkohol zersetzt, wobei der grösste Theil des Salmiaks zurückbleibt.

Ausser durch Jodwasserstoff wird Molybdänsäure in Salzsäurelösung auch glatt durch Mercaptan zu Semipentoxyd reducirt. Durch Zink und Natrium-Amalgam geht aber die Reduction weiter bis zum Sesquioxid, doch bleibt auch hier etwas Semipentoxyd unangegriffen zurück. Molybdän kann daher auch in dieser Weise bekanntlich nicht titrimetrisch bestimmt werden.

Molybdänylhydrat, $\text{MoO}(\text{OH})_3$.

Wie schon erwähnt, fand Debray, dass, wenn man eine wässrige Lösung von Molybdänpentachlorid mit Ammoniak fällt, die Lösung viel Molybdänsäure enthält. Dieses ist vollständig richtig. Ganz anders aber fällt die Reaction aus, wenn in der Kälte nur die berechnete Menge Ammoniak zugesetzt wird. Man löst Ammoniummolybdänylchlorid in einer reichlichen Menge Wasser. Unmittelbar nachher wird unter mechanischem Rühren eine verdünnte Lösung von 3 Mol. Ammoniak auf je 1 Atom Molybdän in dünnem Strahle zugesetzt. Es fällt dabei alles Molybdän als Molybdänylhydrat aus, und es bleibt kaum eine Spur davon in der Lösung zurück. Das Hydrat ist schwierig auszuwaschen, oxydirt sich auch langsam dabei. Man lässt es daher zweckmässig auf dem Filter abtropfen, wäscht ein paar Mal mit Wasser, presst es darnach wiederholt stark und trocknet es zuletzt im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid. Es hat nun obenstehende Zusammensetzung und ist somit ein vollständiges Analogon der Orthophosphorsäure. In absoluter Reinheit kann es kaum dargestellt werden. In angegebener Weise dargestellt, enthält es etwas Salmiak, wird auch während des Trocknens spurenweise zu Molybdänsäure oxydirt. Die titrimetrische Bestimmung und die

Regeneration von Ammoniummolybdänylchlorid aus dem Hydrat zeigen aber in unzweifelhafter Weise, dass Molybdänylhydrat wirklich vorliegt. Man kann auch das Molybdänylhydrat zweckmässig durch essigsäures Natrium fällen. Dabei darf die Lösung nicht zu stark erwärmt werden.

Das Hydrat ähnelt gefälltem Eisenoxydhydrat, nur hat es etwas hellere Farbe. Es ist bei Anwesenheit von Salmiak in Wasser vollständig unlöslich. Im Liter reinen Wassers lösen sich etwa 2 g. Weinsäure und ähnliche Säuren verhindern die Fällung des Hydrats.

Nimmt man, wie Debray es that, Ammoniak oder Alkalien im Ueberschuss, so wird das Hydrat theilweise wie angegeben zer setzt, wobei Molybdänsäure gebildet wird. Ob nun dabei zugleich wirklich Molybdänbioxydhydrat gebildet wird, oder ob die Reduction bis zum Sesquioxydhydrat geht, mögen künftige Untersuchungen darlegen.

Molybdänylhydrat löst sich nicht in kaustischen Alkalien, etwas in Ammoniak, viel mehr in Alkalicarbonaten und in kohlen saurem Ammonium.

Analyse des Molybdänylhydrates:

a) = durch Ammoniak gefällt.

b) = durch essigsäures Natrium gefällt.

Ber. Mo. 58.38 H_2O , 16.56, Oxydirender Sauerstoff 4.90.

Gef. a) » 58.12 » 17.09, » 4.08.

b) » 60.58 » 15.50, » 4.81.

Das durch essigsäures Natrium gefällte Hydrat hat sich somit weniger oxydirt als das durch Ammoniak.

Molybdänylhydrat ist das einzige bekannte Pentoxydhydrat, welches keine saure Eigenschaften besitzt.

Molybdänsemipentoxyd, Mo_2O_5 .

Wenn man Molybdänylhydrat vorsichtig im Kohlensäurestrom erhitzt, verliert es Wasser und geht in das Anhydrid über. Molybdänsemipentoxyd, dessen Nichtexistenz Guichard¹⁾ bewiesen haben will, ist ein violett-schwarzes Pulver, welches sich in Schwefelsäure und Salzsäure löst, aber schwieriger je höher die Temperatur bei der Darstellung war. Das Oxyd hält kleine Mengen sowohl von Molybdänsäure, welche durch Alkalien ausgezogen werden kann, wie von Bioxyd, entstanden durch Reduction durch die kleinen Mengen von Salmiak, welche das Hydrat enthält.

Analyse:

a) Oxyd erhalten aus dem Hydrat (durch Fällung mit Acetat dargestellt) und von Molybdänsäure befreit.

Ber. Mo 70.56. Gef. Mo 70.69.

¹⁾ C. r. d. l'Acad. des sciences 129, 722.

Das Oxyd war nicht genügend löslich in Schwefelsäure, um eine titrimetrische Bestimmung zuzulassen.

b) Oxyd erhalten aus dem Hydrat (durch Fällung mit Ammoniak dargestellt) und von Molybdänsäure befreit.

Oxydirender Sauerstoff. Ber. 5.84. Gef. 5.36.

Ein sehr kleiner Theil des Pulvers, vermuthlich Molybdänbioxyd, wurde bei der Titrirung nicht gelöst.

Molybdänylchlorid, MoOCl_3 .

Das Ammonium-Molybdänylchlorid ist als das Ammoniumsalz des Wasserstoff-Molybdänylchlorids, H_2MoOCl_3 , aufzufassen. Es fragt sich nun: existirt Molybdänylchlorid als solches?

Unter den 5 — 6 beschriebenen Molybdänoxychloriden ist es namentlich eines, von welchem man annehmen könnte, dass es das genannte Molybdänylchlorid wäre. Blomstrand¹⁾ hat durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Molybdänbioxyd und Kohle unter Anderem ein grünes Acichlorid dargestellt. In kleinen Mengen Wasser löst sich diese Verbindung mit grüner Farbe, aus welcher Lösung Ammoniak ein rostgelbes Hydrat fällt. Blomstrand giebt dieser Verbindung die sehr complicirte Formel $2\text{Mo}_3\text{Cl}_{16} + \text{Mo}_3\text{O}_8$. Da die Verbindung ebenso leichtflüchtig ist wie Molybdänpentachlorid, ist selbstverständlich eine so complicirte Formel gänzlich ausgeschlossen.

Die Analysen lassen sich leidlich der Formel MoOCl_3 anpassen. Bei Wiederholung der Versuche von Blomstrand in Lothar Meyer's Laboratorium hat Püttbach²⁾ das Chlorid wiedergefunden und bestätigt die Formel MoOCl_3 . Sowohl gegen die Arbeiten von Blomstrand wie von Püttbach kann man die Anmerkung machen, dass sie gänzlich unterlassen haben, die Oxydationsstufe ihrer Chloride durch Permanganat zu bestimmen. Eine solche Bestimmung ist aber als Controlle geradezu unerlässlich.

Ich habe nun die Versuche von Blomstrand und Püttbach wiederholt, habe aber dabei gefunden, dass gerade das grüne Chlorid, anscheinend wenigstens, schwierig rein darzustellen ist. Man erhält es mehr oder weniger mischfarbig. Da nun Molybdänylchlorid wahrscheinlich aus Molybdänpentachlorid in derselben Weise dargestellt werden kann wie Phosphoroxychlorid aus Phosphorpentachlorid, habe ich es vorläufig unterlassen, die Versuche weiter auszudehnen, und dies um so eher, als in indirecter Weise die Frage sicher erledigt werden kann. Das erhaltene mischfarbige Chlorid habe ich in rauchender Salzsäure gelöst, etwa die berechnete Menge Salmiak zugesetzt, das Ganze in einem Fractionirkolben concentrirt

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 71, 466.

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 123.

und das Rückständige mit Chlorwasserstoff gesättigt. Es wurde in dieser Weise fast das Ganze in das grasgrüne Ammonium-Molybdänylchlorid übergeführt. Hierdurch ist gezeigt, dass das grüne Chlorid, nicht wie Püttbach angiebt, die Formel MoOCl_4 , sondern MoOCl_3 hat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

24. Peter Klason: Beiträge zur Kenntniss der Molybdänsäure.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. A. Rosenheim.)

Die molybdänsauren Salze haben bekanntlich eine so verwickelte Zusammensetzung, dass es nicht möglich ist, aus denselben eine Gesetzmässigkeit abzuleiten, um so weniger, als die Säure in diesen Salzen in fast jeder Zahl zwischen 1—12 vorkommt.

Gewöhnliches Ammoniummolybdat.

Ich habe zunächst dieses Salz etwas näher untersucht. Die anfangs von Svanberg und Struve angenommene Formel war $4\text{NH}_3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die jetzt allgemein angenommene Formel $6\text{NH}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rührt von Delafontaine her. Es giebt bekanntlich auch analoge Kalium- und Natrium-Salze. Könnte man nun Klarheit über die Auffassung des Ammoniumsalzes erhalten, so wäre wahrscheinlich auch ein wichtiger Ausgangspunkt gewonnen für die Deutung anderer molybdänsaurer Salze.

Zunächst muss hervorgehoben werden, dass Delafontaine's Formel durchaus nicht begründet ist; denn die Formel $5\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ giebt fast dieselbe procentische Zusammensetzung wie die von Delafontaine:

$6\text{NH}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ber.	NH_3	8.25,	MoO_3	81.55.
$5\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Gef.	»	8.04,	»	81.74.
	Von mir gefunden	»	8.05,	»	81.54.

Da bei genügender Menge Substanz die Ammoniakbestimmung mit Sicherheit auf $\frac{1}{10}$ pCt. genau ausfällt, habe ich für obige Controllanalyse das reine Salz aus dem käuflichen in folgender Weise dargestellt. Es wird durch Verwendung von überschüssigem Salz eine gesättigte Lösung dargestellt und diese bei $20-25^\circ$ zur Krystallisation gebracht. Das Salz krystallisirt dann in schönen, wasserhellen Krystallen. Als Mittel von drei Ammoniakbestimmungen, welche in den Grenzen von 0.06 pCt. variirten, wurde wie oben angegeben 8.05 pCt. Ammoniak erhalten. Vom analytischen Standpunkt ist somit die