

# 279. J. Sand und O. Burger: Reduction von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lösung.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. April 1906.)

Vor einigen Monaten wurden in einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> Molybdänrhodanverbindungen beschrieben, bei deren Darstellung von einer elektrolytisch reducirten Molybdänsäure-Rhodanwasserstoffsäure ausgegangen wurde. Chilesotti<sup>2)</sup> hat nun in letzter Zeit Untersuchungen über die elektrolytische Reduction stark salzsaurer Molybdänsäurelösungen veröffentlicht und das Kathodenpotential an der polarisirten wie an der stromlosen Elektrode während des ganzen Reduktionsverlaufes gemessen; instructiv sind namentlich die Angaben über das Potential, das die glatte Platinelektrode jeweils nach Unterbrechung des Primärstromes in den einzelnen Stadien der fortschreitenden Reduction zeigt. Der constant bleibende Permanganatverbrauch eines bestimmten Volumens der Kathodenlösung nach andauernder Elektrolyse beweist, dass als Endproduct dieser Reduction Salze des dreiwerthigen Molybdäns entstehen. Während die Reduction fortschreitet, wird oftmals der Permanganattiter der Kathodenlösung gemessen, die Curve Permanganatverbrauch-Ruhepotential der Platinelektrode ist nun an einer Stelle unstetig; hat nämlich der Permanganatverbrauch  $\frac{1}{3}$  des Maximalwerthes erreicht, so sinkt das Ruhepotential plötzlich um ca. 0.4 Volt zur Zinkseite. Danach entsteht also während dieser ersten Reduktionsstufe ausschliesslich fünfwerthiges Molybdän, und die eben vorhandenen Concentrationen  $[\text{MoO}_4'']$ ,  $[\text{H}']$  und  $[\text{Mo}''']$  bestimmen das Potential; in dem Augenblicke, da alle Molybdänsäure in fünfwerthiges Molybdän übergeführt ist, sinkt das Potential sprunghaft, um sich von da an nur langsam und vor allem stetig bis zum Endpunkt der Reduction der Zinkseite zu nähern. Die Ionen des vierwerthigen Molybdäns treten also bei diesen Versuchsbedingungen höchstens in minimalen Mengen auf, denn bei dem Permanganatverbrauche von  $\frac{2}{3}$  des Maximalwerthes ist eine neue Unstetigkeit in der gedachten Curve nicht zu beobachten.

Wir haben nun in letzter Zeit die Reduction von stark rhodanhaltigen, sauren Molybdänsäurelösungen an glattem Platin nochmals eingehend untersucht. Aus den mit Pyridin versetzten, reducirten Lösungen wurden neben Verbindungen mit sicher fünfwerthigem Mo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3384 [1905].

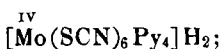
<sup>2)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 12, 146, 173, 197 [1906].

lybdän auch solche isolirt, in denen wir vierwerthiges Molybdän annehmen müssen.

Dieser Befund steht wohl nur in scheinbarem Widerspruche mit den Versuchsergebnissen von Chilesotti, wenn man berücksichtigt, dass die von uns dargestellten Rhodanide des vierwerthigen Molybdäns das Metall in sehr fester, complexer Bindung enthalten; die Concentration der freien, vierwerthigen Molybdänionen bleibt deshalb in den reducirten, stark rhodanbaltigen Lösungen stets sehr klein.

### 1. Verbindungen mit vierwerthigem Molybdän.

Eine Lösung von Ammoniummolybdat und Rhodanammonium in verdünnter Salzsäure wird, wie in der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> geschildert, an einer Platinkathode reducirt, bis pro 1 Mol. Molybdänsäure 2 F durch den Elektrolyten gegangen sind. Die undurchsichtig rothe Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit soviel Pyridin versetzt, dass der über dem ausgeschiedenen dunkeln Oele stehende Aether fast farblos erscheint. Durch Auskochen mit wenig Alkohol wird ein grosser Theil des Oeles in Lösung gebracht; ungelöst bleiben braune Krystalle eines Rhodanids mit fünfwerthigem Molybdän, das als Ausgangsmaterial für die weiter unten zu beschreibenden Verbindungen dieser Oxydationsstufe dient. Die dunkel gefärbte alkoholische Lösung, aus der nach längerem Stehen noch geringe Mengen des braunen Rhodanids auskrystallisiren, enthält nun hauptsächlich das Pyridiniumsalz einer eigenthümlichen complexen Rhodanatosäure des vierwerthigen Molybdäns. Wird die filtrirte, alkoholische Lösung mit viel Aether versetzt, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, das sich in wässrigem Ammoniak farblos und fast rückstandslos löst; aus der ammoniakalischen Lösung wird durch vorsichtiges Ansäuern eine gelbe, krystallinische Substanz in reichlicher Ausbeute gefällt. Diese gelbe Verbindung, die sich auch in wässriger Natronlauge glatt löst und aus dieser Lösung beim Ansäuern unverändert wieder ausfällt, ist eine Säure der Zusammensetzung



in ihrer Constitution wohl der complexen Chromisäure des Reineckeschen Salzes vergleichbar. Die Säure liefert in methylalkoholischer Lösung mit Pyridin ein Pyridiniumsalz der Formel  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4](\text{PyH})_2$ , das wir schon früher auf anderem Wege erhalten hatten. Charakteristischer ist das gelbe Silbersalz  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4]\text{Ag}_2$ , das entsteht, wenn man die gelbe Säure in Methylalkohol und Pyridin

<sup>1)</sup> l. c., S. 3386.

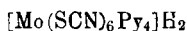
löst und methylalkoholische Silbernitratlösung zubringt; bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser fällt das Silbersalz aus, dessen Beständigkeit die grosse Festigkeit der Rhodanbindung im Complex augenfällig macht. Auch Salzsäuregas wirkt auf die Acetonlösung der gelben Säure nicht substituierend, das isolirte salzsäurehaltige Product enthält noch auf 1 Mo-Atom sechs Rhodangruppen.

Sehr schön krystallisirende Schwermetallsalze erhält man, wenn die ammoniakalische Lösung der gelben Säure mit ammoniakalischen Zink-, Nickel- und Cupri-Salzlösungen gemischt wird. Die entstehenden krystallinischen Fällungen sind aber pyridinfrei, an dessen Stelle vier Ammoniakgruppen in den Complex eingetreten sind. Sehr charakteristisch ist das aus heissem, wässrigem Ammoniak umkrystallisirbare Zinksalz  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_4]\text{Zn}$  und das ganz analoge Nickelsalz; die Cuprisalzfällung war nicht ganz einheitlich zu gewinnen.

Die hier gebrauchten Formulierungen mit Einordnung der Ammoniak- und Pyridin-Moleküle in den Complex sollen nur die Verhältnisse bei den doppelten Umsetzungen zum Ausdruck bringen, die physikalisch-chemische Untersuchung der erwähnten Rhodanverbindungen wird durch deren Schwerlöslichkeit in Wasser behindert. Der Rhodangehalt verhindert leider auch eine directe Bestimmung der Oxydationsstufe des Molybdäns in diesen gelben Salzen; sie lassen sich allein nach der analytisch gefundenen, procentischen Zusammensetzung natürlich noch als Verbindungen mit dreiwerthigem oder gar zweiwerthigem Molybdän formuliren, wenn man 1 Atom bzw. 2 Atome Wasserstoff mehr, als oben geschehen, pro Molekül annimmt. Weiter unten sind aber die Versuche verzeichnet, die indirect unsere Annahme, dass die gelben Substanzen vierwerthiges Molybdän enthalten, bestätigen.

30 g des gewöhnlichen Ammoniummolybdates werden nach unserer früheren Angabe an einem glatten Platinblech von 300 qcm Fläche reducirt. 1.95 Amp.  $4\frac{3}{4}$  Stunden. Der ätherische Auszug wird mit überschüssigem Pyridin gefällt, das ausgeschiedene Oel wird mit 100 ccm Alkohol kurz aufgekocht, nach dem Erkalten des Gemisches saugt man 33 g des braunen Rhodanids (siehe später) ab. Das Filtrat, mit viel Aether versetzt, bleibt über Nacht stehen, wobei aus dem abgeschiedenen Oele noch ca. 2 g des braunen Rhodanides auskrystallisiren. Das Oel löst man in verdünntem Ammoniakwasser, das Filtrat wird nach Zugabe von zerstoßenem Eis ganz allmählich und unter gutem Rühren mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ersten Antheile der Säure scheiden sich emulsionsartig aus, verwandeln sich aber bald in einen schweren, gelben, krystallinischen Niederschlag. Wenn erneuter Zusatz von Salzsäure die Fällung nicht weiter vermehrt, saugt man ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet die rohe Säure — Ausbeute 47 g — auf Thon an der Luft.

Es machte zunächst einige Schwierigkeiten, die Säure in analysenreiner Form zu erhalten. In Aceton und Methylalkohol ist sie spielend leicht löslich; unter Aethylalkohol verwandelt sie sich sofort in ein klares, gelbes Oel, das sich in heissem Alkohol löst, aber beim Abkühlen wiederum als nicht krystallisirende Flüssigkeit erscheint. Wiederholtes Umfällen aus ammoniakalischer oder natronalkalischer Lösung durch Mineralsäuren liefert stets ein zu pyridinarmes Product. Löst man aber die rohe Säure in Kalilauge und leitet Kohlensäure ein, so erhält man eine deutlich krystallisirte, gelbe Fällung, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf Thon im Vacuum die Zusammensetzung der reinen Säure



zeigt.

0.2292 g Sbst.: 0.0442 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1795 g Sbst.: 0.2698 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1534 g Sbst.: 0.2913 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4\text{H}_2$ . Ber. Mo 12.60, C 40.94, S 25.20, N 18.37.

Gef. » 12.86, » 41.00, » 26.07, » — .

Fällt man die Säure aus ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure, so tritt Pyridinverlust ein; die Analyse eines derartigen Productes ergab Mo 12.98, C 38.07, N 17.43.

Löst man die reine Säure in Alkalilauge, so wird ein Theil des Pyridins abgespalten, die klare, kaum gelbe Lösung zeigt starken Pyridingeruch; durch Ansäuern mit Salzsäure wird nur ein Theil der in Wasser sehr schwer löslichen Säure wiedergewonnen (bei Anwendung von 1.3 g Sbst. wurden 0.75 g zurückerhalten); noch ungünstiger gestaltet sich die Wiederausfällung der Säure, wenn man ihre alkalische Lösung mit Kohlensäure sättigt.

Die Rhodanverbindung ist in Aether fast unlöslich, vielleicht wegen intermolekularer Pyridinsalzbildung. Erwärmt man die Lösung der Säure in Alkalilauge, so tritt Zersetzung unter Abscheidung eines dunkeln Hydrates ein, die sich erst allmählich vervollständigt; leider ist die Fällung  $\text{MoS}_2$ -haltig, sodass der Versuch, von dieser Reaction aus die Werthigkeit des Molybdäns durch eine Permanganattitration zu bestimmen, nicht einwandfrei verlief. Das alkalische Filtrat von der braunen Fällung enthält eine nicht geringe Molybdatmenge.

Lässt man eine mit Pyridin versetzte methylalkoholische Lösung der gelben Säure langsam verdunsten, so scheiden sich schöne, schwefelgelbe, prismatische Krystalle des gelben Pyridinsalzes aus, das in allen Stücken dem in der ersten Abhandlung (S. 3387) beschriebenen Hexarhodanid glich. Da das Salz seinerzeit vollständig durchanalysirt wurde, so konnten wir uns mit einer Molybdänbestimmung des aus der Säure dargestellten Salzes begnügen. Schmp. 115°.

0.1926 g Sbst.: 0.0300 g  $\text{MoO}_3$ .

$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4(\text{HPy})_2$ . Ber. Mo 10.45. Gef. Mo 10.38.

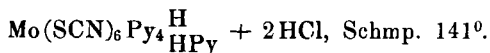
Eine Lösung der gelben Säure in Methylalkohol und Pyridin wird mit einer methylalkoholischen Silbernitratlösung vereinigt. Bei genügender Concentration der Lösungen krystallisirt direct ein gelbes Silbersalz, grössere Mengen fallen bei allmählichem Verdünnen mit Wasser.

0.1862 g Sbst. (mit 20-proc. Salpetersäure heiss digerirt): 0.0640 g AgSCN.  
— 0.1822 g Sbst. (mit rauchender Salpetersäure abgeraucht): 0.0519 g AgCl (Chlorstrom).

$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4\text{Ag}_2$ . Ber. Ag 21.81. Gef. Ag 22.21, 21.42.

Eine eigenthümliche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf die gelbe Säure. Die Säure  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4\text{H}_2$  wird in wenig Aceton gelöst und durch die Lösung ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff geleitet, bis eine Probe der sich dunkler färbenden Lösung mit Aether eine krystallinische Fällung giebt.

Ist dieser Punkt erreicht, so wird die ganze Lösung mit Aether vermischt, wobei sich an den Wänden eine rein gelbe, krystallinische Masse ausscheidet. Diese Substanz lässt sich nun im Gegensatz zum Ausgangsmaterial aus Aethylalkohol (namentlich bei Zusatz von etwas rauchender Salzsäure) gut umkrystallisiren. Man erhält sehr gut ausgebildete, bernsteingelbe, glänzende Krystalle der Zusammensetzung



Zur Bildung dieser Substanz muss also ein Theil der nur vier Pyridinmoleküle enthaltenden Säure zerstört worden sein; das fünfte Pyridinmolekül und die zwei Moleküle Chlorwasserstoff erscheinen nur locker gebunden. Wenn man nämlich die Salzsäureverbindung einige Male aus reinem Aethylalkohol umkrystallisirt, so erhält man schliesslich beim Abkühlen der heissen Lösung wieder Ausscheidung eines gelben Oeles, wie es auch aus der chlorfreien Säure mit Aethylalkohol entsteht.

0.1686 g Sbst. (mit Schwefelsäure abgeraucht): 0.0262 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2638 g Sbst.: 0.4013 g  $\text{CO}_2$ , 0.0738 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1438 g Sbst.: 0.2073 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$  (Carius). — 0.1996 g Sbst. (mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat in der Wärme längere Zeit digerirt): 0.2676 g AgSCN + AgCl = 0.2079 g AgSCN + 0.0597 g AgCl (umgerechnet nach der Schwefelbestimmung). — 0.1796 g Sbst. (mit Silbernitrat und Salpetersäure bei  $180^\circ$ ): 0.0575 g AgCl.

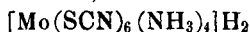
$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_5\text{H}_2\cdot\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

Ber. Mo 10.50, C 40.68, H 3.33, S 20.99, Cl 7.75

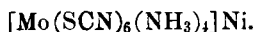
Gef. » 10.36, » 40.55, » 3.11, » 19.88, 20.11, » 7.39, 7.91.

Die ammoniakalische Lösung der gelben Säure  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4\text{H}_2$  regenerirt mit Mineralsäuren wieder dieselbe pyridinhaltige Verbindung; es ist daher auffallend, dass diese ammoniakalische Lösung mit

Lösungen von Nickel- oder Zink-Salzen in Ammoniak pyridinfreie, krystallinische Fällungen liefert, die als die Metallsalze der Säure



aufzufassen sind. Zur Darstellung von Nickel-, Zink-, Kupfer-Salz dieser Säure geht man direct von der frisch reducirten Lösung aus; der ätherische Auszug wird mit Ammoniakwasser durchgeschüttelt, die filtrirte, wässrige Schicht wird mit der ammoniakalischen Lösung des betreffenden Metallsalzes versetzt. Das Nickelsalz fällt als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag von grüngelber Färbung aus, der ohne weitere Reinigung analysirt wurde. Die Zahlen stimmen daher nur angenähert auf die Formel



0.5080 g Sbst. (mit Salpetersäure abgeraucht, Lösung mit Natronlauge gefällt): 0.0512 g Ni. — 0.4061 g Sbst. (an der Luft geglüht): 0.1479 g  $\text{MoO}_3\text{Ni}$ . — 0.1883 g Sbst.: 42.0 ccm N ( $16^\circ$ , 725 mm).

$\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_4\text{Ni}$  Ber. Ni 10.35, Mo 16.84, N 24.56.

Gef. » 10.08, » 15.86, » 24.78.

Ganz analog wird das Zinksalz der ammoniakhaltigen Hexarhodanato-säure dargestellt; es lässt sich aus kochendem, concentrirtem Ammoniak sehr gut umkrystallisiren. Gelbe, glänzende Nadeln.

0.2751 g Sbst. (mit Salpetersäure zersetzt, mit Schwefelammonium Zink entfernt, Filtrat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MoS}_2$  geröstet): 0.0651 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2134 g Sbst.: 0.1010 g  $\text{CO}_2$ . — 0.2602 g Sbst.: 58.6 ccm N ( $18^\circ$ , 709 mm).

$\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_4\text{Zn}$ . Ber. C 12.49, N 24.27, Mo 16.64.

Gef. » 12.91, » 24.23, » 15.78.

Die Ursachen der ungünstigen analytischen Ergebnisse bei diesen beiden letztgenannten Salzen sind noch nicht genügend aufgeklärt; in dieser Hinsicht ist vielleicht von Interesse, dass ein aus der ammoniakalischen Lösung des Zinksalzes gefälltes, gelbes Silbersalz ganz abweichende Zusammensetzung (Ag 41.22, C 9.96, N 11.06) zeigt. Ein Silbersalz der Formel  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Ag}_4$  verlangt die Zahlen Ag 43.54, C 8.47, N 11.29.

Die hier behandelte Gruppe dieser unter einander eng verknüpften, gelben Molybdänrhodanide haben wir so formulirt, dass die Verbindungen als Complexe mit vierwerthigem Molybdän erscheinen, obwohl sich der directe Beweis dafür (Permanganattitration) leider nicht erbringen lässt.

Indirect lassen sich aber die Formulierungen mit fünf-, drei- oder zwei-werthigem Molybdän, die allein nach Maassgabe der Analyse gleichberechtigt sind mit der von uns gewählten, als sehr unwahrscheinlich ausschliessen.

1. Fünfwerthiges Molybdän: Auszuschliessen nach der Zusammensetzung des Zinksalzes  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_4\text{Zn}$ . Die im Folgenden beschriebenen Rhodanide mit fünfwerthigem Molybdän können in keiner Weise in die hoch-complexen, gelben Rhodanide übergeführt werden.

2. Dreiwertbiges Molybdän: Sehr unwahrscheinlich nach folgendem Versuche:

10.0 g des reinen, käuflichen Ammoniummolybdat's werden mit 4-n. Salzsäure zu 250 ccm gelöst. Davon wurden 90 ccm an glattem Platin mit 1.2 Amp. so reducirt, dass dieses Flüssigkeitsvolumen die ganze Platinelektrode von 210 qcm einseitiger Oberfläche vollständig benetzte. Nach Chilesotti (l. c.) entstehen als Endproducte der Reduction an glattem Platin Salze des dreiwertigen Molybdäns. Damit übereinstimmend, verbrauchten nach dreistündiger Elektrolyse 2 ccm der olivgrünen Lösung 13.3 ccm 0.098-n.  $\text{MnO}_4\text{K}$  bei Zusatz von  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dieser Permanganatwerth blieb bei weiterer Elektrolyse constant. Ist alles Molybdän der Lösung in Trichlorid übergeführt, so verbrauchen 2 ccm der Lösung 13.8 ccm 0.098-n.  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Die reducirte Lösung, die also fast nur Molybdäntrichlorid enthält, wird sofort nach Stromunterbrechung mit 35 g festen Rhodanammoniums versetzt, die Lösung bleibt zunächst rein dunkelgrün.

Die eine Hälfte der Lösung wurde mit Ammoniakwasser übersättigt, das Filtrat von einer grossen Menge eines braunen Niederschlages wird mit ammoniakalischer Chlorzinklösung versetzt: Keine Spur des gelben, schwer löslichen Zinksalzes  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_4\text{Zn}$ .

Die andere Hälfte der grünen Rhodanidlösung wird ausgeäthert, die kaum röthlich gefärbte ätherische Lösung wird mit Pyridin übersättigt, das ausfallende dunkle Oel wird in Ammoniakwasser gelöst. Diese Lösung, mit Salzsäure angesäuert, giebt nicht den geringsten Niederschlag der gelben Säure  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4\text{H}_2$ .

Ausgehend von einer mit Rhodanammonium fast gesättigten Lösung von Molybdäntrichlorid lassen sich also die Rhodanide der gelben Reihe nicht gewinnen.

3. Zweiwertbiges Molybdän: Nach den Versuchen von Chilesotti, die hier bestätigt wurden, genügt die an glattem Platin zu erzielende Wasserstoffüberspannung nur dazu, salzsaure Molybdänsäurelösungen bis zu Molybdäntrichlorid zu reduciren, bei Gegenwart von Rhodanammonium ist die Bildung complexer Ionen noch mehr begünstigt als in stark salzsaurer Lösung, die Wahrscheinlichkeit zur Bildung der  $\text{Mo}^{\text{II}}$ -Stufe in Rhodanidlösung also noch kleiner als in der salzsauren Lösung.

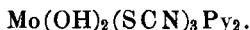
Darnach ist also unsere Annahme, dass in den gelben Rhodaniden vierwertiges Molybdän vorliegt, so weit als möglich gestützt. Nur durch diese Annahme werden auch die beobachteten doppelten Umsetzungen (Säure  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4\text{H}_2$  aus dem Salz  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4(\text{H Py})_2$ , Zink- und Nickel-Salz aus der ammoniakalischen Lösung) in befriedigender Weise erklärt.

## 2. Verbindungen mit fünfwerthigem Molybdän.

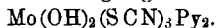
Wird der ätherische Auszug der elektrolytisch reducirten Rhodanidlösung mit Pyridin versetzt, so scheidet sich ein schweres Oel aus, das beim Auskochen mit wenig Alkohol ein besonders in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver hinterlässt.

Dieses braune Rhodanid (Ausbeute 35 g aus 30 g Ammoniummolybdat) ist das Ausgangsmaterial für die folgenden Verbindungen mit fünfwerthigem Molybdän.

Das braune Rhodanid lässt sich aus siedendem Alkohol gut umkrystallisiren: man erhält braune, diamantglänzende, federförmige Krystallaggregate vom Schmp.  $182^{\circ}$  der Zusammensetzung



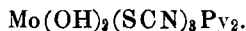
0.1454 g Sbst.: 0.0450 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2892 g Sbst.: 0.0898 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2065 g Sbst.: 0.2533 g  $\text{CO}_2$ , 0.0564 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1754 g Sbst.: 24.0 cem N ( $9^{\circ}$ , 703 mm). — 0.2055 g Sbst.: 27.6 cem N ( $13^{\circ}$ , 721 mm). — 0.3005 g Sbst.: 0.3206 g  $\text{AgSCN}$ . — 0.3850 g Sbst.: 0.4186 g  $\text{AgSCN}$ .



Ber. Mo 20.78, C 33.76, H 2.60, N 15.15, SCN 37.66.  
Gef. » 20.63, 20.70, » 33.45, » 3.03, » 15.20, 15.04, » 37.73, 37.99.

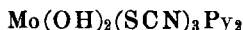
Diesem Rhodanid hatten wir in der ersten Mittheilung (S. 3387) irrthümlich die Formel  $\text{Mo}(\text{SCN})_4\text{Py}_2$  zugeschrieben, hauptsächlich auf Grund von Rhodanbestimmungen, die sich stets dem Werthe SCN: 47.69 näherten. Bei einer Nachprüfung stellte sich nun heraus, dass bei der Berechnung der Rhodanzahl aus dem gefundenen Rhodansilber stets derselbe constante Rechenfehler (statt  $\text{AgSCN} = 166$  wurde versehentlich  $\text{AgCN} = 134$  eingesetzt) bei den oft wiederholten Halogenbestimmungen begangen worden war.

So führten die zwar technisch richtigen Analysen zu einer falschen Formel, die früher veröffentlichten analytischen Daten wie die oben verzeichneten neuen ergeben nun glatt die richtige Formel



Die molekulare Leitfähigkeit des Salzes ( $25^{\circ}$ ), die auch mit wachsender Verdünnung verhältnissmässig rasch wächst ( $V = 700.8$ , 2803;  $\mu = 564$ , 613), ist grösser als die eines Elektrolyten vom Typus  $\text{Me x}_3$ , was auf theilweise Hydrolyse des Salzes hindeutet.

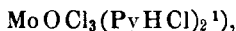
Die Oxydationsstufe des Molybdäns in diesem braunen Rhodanid kann nicht direct bestimmt werden; es lässt sich aber in ein schönkrystallisirtes Chlorid überführen, das in schwefelsaurer Lösung glatt mit Permanganat titirt werden kann. Das Rhodanid



wird mit Aceton überschichtet und trockner Chlorwasserstoff durch das Gemenge geleitet. Wie schon in der ersten Mittheilung (S. 3388) geschildert, erfolgt Farbenumschlag nach dunkelgrün und Ausscheidung gelbgrüner Krystalle. Diese werden in wenig Sprit, dem etwas rauchende Salzsäure zugesetzt ist, in der Hitze gelöst. Durch das heisse Filtrat leitet man nochmals einige Blasen von Chlorwasserstoff und lässt dann langsam erkalten. Man erhält sehr schön ausgebildete,



couvertförmige, grüne Krystalle, die nach dem Waschen mit einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff kurz im Vacuum getrocknet werden. Das Chlorid gehört zu der Reihe der von Klason beschriebenen Doppelsalze mit fünfwerthigem Molybdän und hat die Zusammensetzung



die früher angegebene Formel  $\text{Mo}(\text{PyH})_6\text{Cl}_{10}$  ist zu streichen.

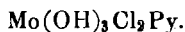
0.3325 g Stbst. (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht): 0.1030 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1874 g Stbst. (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht): 0.0586 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1430 g Stbst.: 0.1366 g  $\text{CO}_2$ , 0.0420 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3573 g Stbst.: 19.0 ccm N ( $9^\circ$ , 703 mm). — 0.3356 g Stbst.: 0.5344 g AgCl.

$\text{MoOCl}_5(\text{PyH})_2$ . Ber. Mo 21.33, C 26.66, H 2.66, N 6.22, Cl 39.33.  
Gef. » 21.01, 20.85, » 26.05, » 3.12, » 5.91, » 39.33.

Die Permanganattitration ergab: 0.5657 g Stbst. in verdünnter Schwefelsäure verbrauchen 12.3 ccm 0.1-n.  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Für den Uebergang  $\text{Mo}^V \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$  ist berechnet 12.58 ccm 0.1-n.  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Die molekulare Leitfähigkeit ( $V = 49.56$ ,  $\mu = 1033$ ) zeigt, dass in der verdünnten, wässrigen Lösung nicht nur vollständige Ionisirung des Complexes, sondern auch beträchtliche Hydrolyse anzunehmen ist.

Aus der concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorids wird mit Rhodanammonium wieder das braune Rhodanid  $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3\text{Py}_2$  vom Schmp.  $182^\circ$  ausgefällt.

Die grosse Neigung dieser Verbindungen des fünfwerthigen Molybdäns zur Hydrolyse äussert sich auch in dem Verhalten des complexen Oxychlorids gegen wasserhaltigen Aethylalkohol. Reibt man das grüne Chlorid  $\text{MoOCl}_3(\text{PyHCl})_2$  mit Sprit an, so kann man zunächst einen grossen Theil in Lösung bringen; man filtrirt möglichst rasch ab, aus dem Filtrat scheiden sich bald kleine, hellkupferrothe Krystalle ab, die abgesaugt und mit Sprit nachgewaschen werden. In der alkoholischen Lösung wird das ursprünglich unverändert gelöste Chlorid in langsamer Reaction hydrolysirt zu Salzsäure, Pyridiniumchlorid und in das auskrystallisirende, rothe, basische Salz



0.0803 g Stbst.: 0.0382 g  $\text{MoO}_3$  (nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure). — 0.1276 g Stbst.: 0.1222 g AgCl. — 0.1635 g Stbst.: 7 ccm N ( $13^\circ$ , 713 mm). — 0.1548 g Stbst.: 0.1252 g  $\text{CO}_2$ , 0.0404 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{MoO}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Py}$ . Ber. Mo 32.32, Cl 23.09, N 4.71, C 20.20, H 2.69.  
Gef. » 31.70, » 23.68, » 4.75, » 22.05, » 2.90.

Der zu hoch gefundene Kohlenstoffwerth deutet wohl darauf hin, dass dem basischen Chlorid noch Alkohol anhaftet, vielleicht in der Form von Aethoxylgruppen, die einen geringen Theil der Hydroxylgruppen ersetzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1574 [1901].

Der hohe Werth der molekularen Leitfähigkeit des in Wasser gelösten grünen Chlorides wird nun erklärlich, wenn man in wässriger Lösung einen ähnlichen Gang der Hydrolyse annimmt, wie er in wässrig-alkoholischer Lösung durch das Auftreten des basischen Chlorides constatirt wird.

Die mineralsauren Lösungen des braunen Rhodanides reagiren nicht mit Luftsauerstoff, wie specielle gasanalytische Versuche zeigten, trotzdem das Sauerstoffpotential nach den Versuchen Chilesotti's weit höher liegt als das einer  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+ | \text{Mo}^{IV}$ -Elektrode; erst Katalysatoren (platinirtes Platin) ermöglichen die Sauerstoffabsorption. Bei Gelegenheit dieser Versuche fanden wir, dass das braune Rhodanid mit Mineralsäuren eigenthümliche, schwarzgrüne, schön krystallisirende Verbindungen liefert.

Uebergiesst man das braune Rhodanid mit 20-procentiger Schwefelsäure, so entsteht zunächst eine tief purpurrothe Lösung, aus der sich bald glänzende, schwarzgrüne Krystalle abscheiden, die ihre Entstehung einer theilweisen Salzbildung an den Hydroxylgruppen verdanken.

Die Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{Mo}(\text{OH})\frac{\text{SO}_4}{2}(\text{SCN})_3\text{Py}_2$ .

0.2034 g Sbst.: 0.0565 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2393 g Sbst.: 0.4011 g  $\text{BaSO}_4$  (Carius). — 0.1674 g Sbst.: 0.0368 g  $\text{BaSO}_4$  (aus verdünnter, salzsaurer Lösung). — 0.1812 g Sbst.: 22.6 ccm N ( $12^\circ$ , 702 mm).

$\text{Mo}(\text{OH})\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)(\text{SCN})_3\text{Py}_2$ . Ber. Mo 19.47,  $3\frac{1}{2}$  S 22.72,  $\frac{1}{2}$  S 3.25, N 14.19.

Gef. » 19.17,  $3\frac{1}{2}$  » 23.01,  $\frac{1}{2}$  » 3.01, » 13.66.

Die Substanz löst sich in viel Wasser wieder mit der rothgelben Farbe des in Wasser gelösten ursprünglichen Rhodanids  $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3\text{Py}_2$ , indem die Schwefelsäure hydrolytisch abgespalten wird.

Auch mit 20-procentiger Salzsäure entsteht aus dem braunen Rhodanid eine schwarze Krystallisation, die aber Neigung hat, ölige Consistenz anzunehmen.

Eine Probe der auf Thon im Vacuum getrockneten Substanz gab eine Molybdänzahl, die auf ein dem schwarzen Sulfat analoges Chlorid hindeutet.

0.1846 g Sbst.: 0.0542 g  $\text{MoO}_3$  (nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure).

$\text{Mo}(\text{OH})\text{Cl}(\text{SCN})_3\text{Py}_2$ . Ber. Mo 19.97. Gef. Mo 19.58.

Die Untersuchung einiger Chinolinverbindungen mit fünfwerthigem Molybdän ist noch nicht zum Abschlusse gebracht worden; darüber und über die elektrochemischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Molybdäns werden wir in einiger Zeit berichten.