

170. Kurt Lindner: Über die Chloride des zweiwertigen Molybdäns, Wolframs und Tantals. (Nach Versuchen von Emma Haller, Herbert Helwig, Antonie Köhler und Hellmut Feit.) (Erste Mitteilung.)¹⁾

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Das Chlorid des zweiwertigen Molybdäns hat zuerst Blomstrand²⁾ in einer klassischen Untersuchung dargestellt und eingehend studiert. Er erkannte bereits, daß die monomolekulare Formel MoCl_2 mindestens zu verdreifachen sei, und daß in der Verbindung Mo_3Cl_6 zwei Atome Chlor sich in ihrem Verhalten von den verbleibenden vier Atomen wesentlich unterscheiden, sowie daß das zweiwertige Radikal (Mo_3Cl_4) amphotere Eigenschaften hat. Die außerordentliche Beständigkeit des Molybdäns in diesen Verbindungen gegen alle chemischen und besonders oxydativen Einwirkungen, die im Hinblick auf die ungemein leichte Oxydierbarkeit des drei-, vier- und fünfwertigen Molybdäns erstaunlich war, erklärte auch Blomstrand schon durch die Polymerisation der Verbindung. Während er selbst gemeinsam mit seinem Schüler Atterberg ein dem Chlorid entsprechendes Bromid Mo_3Br_6 darstellte und untersuchte, wurde das Chlorid selbst und verschiedene seiner Verbindungen weiterhin von Liechti und Kempe³⁾, Muthmann und Nagel⁴⁾, sowie A. Rosenheim und F. Kohn⁵⁾ studiert.

In der letzten Arbeit konnte u. a. nachgewiesen werden, daß eine bei der Darstellung des Chlorides durch Extraktion mit Salzsäure erhaltene Verbindung, die Blomstrand als $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ansprach, in Wirklichkeit eine komplexe »Chlorosäure« $\text{HMo}_3\text{Cl}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ sei.

¹⁾ Die vorliegenden Untersuchungen waren in Fortführung früherer, in meinem Laboratorium ausgeführter Arbeiten schon seit mehreren Monaten in Angriff genommen, als aus der interessanten Abhandlung von O. Ruff und K. Staib, Z. a. Ch. 117, 191 [1921], sich ergab, daß Hr. Ruff mit einer Reihe von Arbeiten ganz dieselben Ziele verfolgte. Wir einigten uns brieflich ohne Schwierigkeiten über die Abgrenzung unserer Arbeitsgebiete und glauben, daß durch offene Mitteilung der beiderseits erhaltenen Ergebnisse der Sache besser gedient wird als durch unfruchtbare Prioritätsansprüche. Hr. Ruff wird an demselben Tage, an dem diese Abhandlung bei der Schriftleitung eingehen wird, die in seinem Institute bei der Reduktion von TaCl_5 gemachten Beobachtungen, in einer Abhandlung an die Schriftleitung der »Berichte« einsenden.

A. Rosenheim.

²⁾ J. pr. [1] 71, 449 [1857]; 77, 88 [1859]; 82, 433 [1861].

³⁾ A. 170, 351 [1873]. ⁴⁾ B. 31, 2009 [1898].

⁵⁾ Z. a. Ch. 66, 1 [1910].

Ein dieser Verbindung offenbar ganz analoges Derivat des Wolframdichlorides hat neuerdings Hill¹⁾ durch Reduktion von Wolframhexachlorid erhalten, dessen Analysen nach ihm auf die Formel $\text{HW}_3\text{Cl}_7 + 4.5\text{H}_2\text{O}$ stimmen.

Durch Reduktion von Tantalpentabromid hat ferner W. H. Chapin²⁾ ein grünes, gut krystallisierendes Bromid erhalten, dem er die Formel $\text{Ta}_6\text{Br}_{14} + 7\text{H}_2\text{O}$ zuerteilt. Er zeigt, daß ein vorher von Chabrié³⁾ beschriebenes Chlorid, das dieser als $\text{TaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ betrachtete, sehr wahrscheinlich ganz entsprechend dem Bromid zu formulieren ist. Die Ähnlichkeit dieser Formeln mit denen der oben angeführten Verbindungen des Molybdäns und Wolframs springt in die Augen.

Es war nun experimentell nachzuweisen, ob tatsächlich eine vollständige Analogie in der Zusammensetzung dieser verschiedenen Verbindungen besteht, und ob sie sämtlich Salze zweiwertiger Elemente sind. Ferner versprach ihre Untersuchung Aufschlüsse einerseits über das Verhalten von Elementen in ihren niedrigsten Wertigkeitsstufen, die in vielen Wertigkeitsstufen Verbindungen bilden, andererseits über die Strukturverhältnisse »mehrkerniger komplexer Ionen«. In letzterer Beziehung erschien sie besonders aussichtsreich, da, abgesehen von den Metallaminen, kaum andere, ähnlich beständige, mehrkernige komplexe Ionen mit amphoteren Eigenschaften bekannt sind⁴⁾.

Da derartige Untersuchungen eine größere Menge des Ausgangsmaterials beanspruchen, mußten zunächst die bisher noch wenig ergiebigen Darstellungsmethoden verbessert werden.

I. Darstellungsv erfahren.

Es waren hierfür von vornherein zwei Wege einzuschlagen:

1) War zu versuchen, durch geeignete Behandlung der Metalle mit Chlor unter Berücksichtigung der richtigen Temperatur-, Druck- und Mischungsverhältnisse des Gases die Chloride der niedrigsten Wertigkeitsstufen zu erhalten.

2) Konnten durch Reduktion der chlor-reicheren Chloride die chlor-ärmeren erhalten werden. Hierbei konnten die ersteren entweder durch Gase oder durch andere Reduktionsmittel, wie etwa durch Metalle, reduziert werden.

Alle diese Methoden sind in früheren Arbeiten schon angewandt worden, haben jedoch meist nur sehr schlechte Ausbeuten gegeben.

¹⁾ Am. Soc. 38, 2383 [1917].

²⁾ Am. Soc. 32, 328 [1910].

³⁾ C. r. 144, 804 [1902].

⁴⁾ vergl. R. Weinland, Einf. i. d. Chemie d. Komplexverbindungen, S. 359 ff.

1. Darstellung von Molybdändichlorid-Verbindungen

(Haller, Helwig).

In den früheren Zeiten (Blomstrand, Liechti und Kempe, Rosenheim und Kohn) wurde aus MoCl_5 durch vorsichtige Reduktion im Wasserstoff-Strome MoCl_3 dargestellt und dieses durch mehrfache Sublimation im CO_2 -Strome in MoCl_4 und MoCl_5 zerlegt. Das letztere kann durch Salzsäure dem Gemisch entzogen werden. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren sind sehr schlecht, da neben anderen Chloriden durch weitere Zersetzung auch metallisches Molybdän entsteht.

Es war von vornherein möglich, daß infolge thermischer Dissoziation bei der Einwirkung von Chlor auf metallisches Molybdän bei hohen Temperaturen sich nur Chloride der niedrigen Wertigkeitsstufen bilden würden. Eine Reihe von Versuchen, die mit ganz reinem, bei der Herstellung von Metallfaden-Lampen verwendetem, metallischem Molybdän, das vor jedem Versuche nochmals im Wasserstoff-Strome geglüht wurde, ausgeführt wurden, ergaben jedoch, daß im Temperaturgebiet bis ca. 1200° nur MoCl_5 entstand.

Dagegen führte die Behandlung von metallischem Molybdän in ganz luftfreiem, gasförmigem Phosgen zu ausgezeichneten Ergebnissen. Auf einem kurzen Gas-Verbrennungs-Ofen wurden in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase mehrere, mit reinstem Molybdänpulver beschickte Porzellanschiffchen nacheinander mit reinstem Wasserstoff (zur vollständigen Reduktion des Metalles), mit reinstem Stickstoff zur Entfernung des Wasserstoffs und dann im Phosgen-Strome bei $700\text{--}800^\circ$ erhitzt. Es bildet sich erst eine ganz geringe Menge von MoCl_5 , das leicht fortsublimiert, und dann überzieht sich das Metall in den Schiffchen mit einer starken Schicht des gelben Molybdändichlorids. Auf Einhaltung der Temperatur muß geachtet werden, da bei 600° sich hauptsächlich MoCl_3 , unterhalb 600° MoCl_5 bildet. Nach Bildung einer größeren Menge des Dichlorides, das den Rest des Metalles der Einwirkung des Phosgens entzieht, wird der Versuch unterbrochen, das Dichlorid mit konz. Salzsäure extrahiert, das verbleibende Metall getrocknet, im Wasserstoff-Strom und dann wieder mit Phosgen behandelt. Es läßt sich so das angewendete Metall fast vollständig in das Dichlorid überführen. Aus den stark salzsauren Lösungen krystallisiert die Chlorosäure des Molybdändichlorides fast quantitativ aus.

Schon vor langen Jahren haben E. F. Smith und V. Oberholzer¹⁾ die Einwirkung von Phosgen auf metallisches Molybdän und Wolfram untersucht. Sie erhielten jedoch wohl infolge der Anwendung ganz unreiner Materialien und der geringen Berücksichtigung der Temperaturen keine brauchbaren Ergebnisse.

Weniger gute, aber immerhin noch brauchbare Ausbeuten wurden nach einem zweiten Verfahren bei der Einwirkung von Metallen auf MoCl_5 erhalten. Es wurde 1 Mol. von reinstem, trockenem MoCl_5 innig gemengt mit 1 Atom staubfeinem Aluminium-Pulver und zur Abschwächung der Reaktion mit der gleichen Menge ausgeglühten Quarzpulvers in ein einseitig zugeschmolzenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingefüllt und im Stickstoff-Strome zur Rotglut erhitzt. Nach Vollendung der deutlich sichtbaren Reaktion wurde das Produkt mit konz. Salzsäure ausgezogen und beim Einengen der stark aluminiumchlorid-haltigen Flüssigkeit bezw. nach Sättigung mit Chlorwasserstoffgas die Chlorosäure erhalten. Die Ausbeute wird dadurch wesentlich verschlechtert, daß das MoCl_5 teilweise zu anderen Reduktionsstufen und sogar zu metallischem Molybdän reduziert wird und so in Form dieser Rückstände mit dem Quarzpulver gemischt, nicht leicht wieder verarbeitet werden kann.

2. Darstellung von Wolframdichlorid-Verbindungen (Köhler).

Die Einwirkung von gasförmigem Phosgen auf reinstes Wolframpulver ergab kein Dichlorid. Innerhalb eines großen Temperatur-Gebietes wurde das Phosgen bis zu staubfeinem Kohlenstoff zersetzt, und es bildete sich, neben kleinen Mengen von WCl_6 und wahrscheinlich auch WCl_5 , in der Hauptsache nur das »rote Oxychlorid« WOCl_4 in schönen, glänzenden Nadeln.

Hill hat in seiner erwähnten Arbeit das Dichlorid durch Erhitzen von WCl_6 mit Natrium-amalgam dargestellt. Diese Reaktion verläuft, wie hier bestätigt werden konnte, trotz Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln meist schon bei der Mischung des Chlorides mit dem Amalgam explosionsartig und gibt daher, wenn sie überhaupt gelingt, nur höchst geringe Ausbeuten.

Noch geringere Erfolge wurden beim Ersatz des Natrium-amalgams durch die flüssige Natrium-Kalium-Legierung erzielt.

Es wurden daher systematische Versuche über die Anwendung von Metallen mit geringerem Oxydationspotential, mit Magnesium-, Zink- und Aluminium-Pulver, ausgeführt und gefunden, daß die oben angeführte Reduktion mit Aluminium recht gute Resultate gibt.

Angewendet wurde ein aus reinstem Wolframpulver dargestelltes WCl_6 , das sich im Chlorstrome leicht bildet, wenn man

¹⁾ Z. a. Ch. 5, 63 (1894).

dem Metall als Katalysator 0.1% Platinschwarz zusetzt. Das Hexachlorid wurde durch mehrfache Destillation gereinigt, und dann wurde, gemäß der Molybdändichlorid-Darstellung, ein Gemisch von 3WCl_6 mit 4Al und der gleichen Gewichtsmenge Quarzpulver im Stickstoff-Strome geglüht. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure ausgezogen, die rotgelbe Lösung **eingengt** und mit Salzsäure-Gas gesättigt. Es schieden sich beträchtliche Mengen der Chlorosäure in feinen gelben Nadelchen aus, und es verblieb eine braunrote Lösung, die noch eine eigenartige, weiter zu untersuchende Verbindung enthielt, über die später zu berichten sein wird.

3. Darstellung von Tantaldichlorid-Verbindungen (Feit).

Es wurde ausgegangen von chemisch reinstem Tantalpulver, das wir der Güte der Siemens & Halske A.-G. (Osram G.m.b.H., Glühlampenwerk S.) verdanken. Die Einwirkung von Phosgen auf metallisches Tantal führte hier zur Entstehung von TaCl_5 . Wurde aber reines Tantalpenta-chlorid mit Metallpulvern behandelt und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ausgezogen, so entstanden tief grüne Lösungen von großer Beständigkeit, die offenbar die von Chabrié und Chapin erhaltenen Tantalverbindungen enthielten.

Die Reaktionen verliefen viel weniger stürmisch als bei den Molybdän- und Wolframchloriden, und es konnten demgemäß die Metallpulver direkt ohne Zusatz von Quarzpulver mit dem Penta-chlorid gemengt werden. Es wirkten gut reduzierend sowohl Aluminium-, wie Zink- und sogar Blei-Pulver; das Penta-chlorid wurde demgemäß mit den berechneten Mengen der Metalle möglichst innig **gemischt** und dann im Stickstoff-Strome geglüht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure erschöpfend **ausgezogen**, die tief grün gefärbte Lösung von entstandenem Tantal und von Tantalessäure abfiltriert und weiter verarbeitet.

Diese Verarbeitung bereitete nun wesentlich größere Schwierigkeiten als bei den Molybdän- und Wolframverbindungen, da die Tantalverbindung aus der salzsauren Lösung erst bei stärkster Konzentration sich ausschied. Infolgedessen verhinderte bei den mit Aluminium reduzierten Präparaten das in der Lösung verbleibende Aluminiumchlorid die Krystallisation. Bei der Anwendung von Zinkpulver konnte dagegen nach Zusatz von Natriumacetat zu der Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Noch besser ließen sich natürlich die Lösungen der mit Bleipulver ausgeführten Reduktionen verarbeiten, da die ver-

hältnismäßig geringen Mengen des gelösten Bleis ohne weitere Zusätze mit Schwefelwasserstoff fällbar sind. Die grünen Lösungen wurden durch diese Behandlung nicht weiter verändert.

Sie wurden unter vermindertem Druck bei ca. 40–60° eingengt. Es schied sich dann direkt oder noch besser nach Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure die Chlorosäure als schwarzgrünes, ungemein beständiges Krystallpulver ab. Die Ausbeute konnte bis auf 20% der Theorie gesteigert werden, ein in Anbetracht der bei der Reduktion entstehenden Nebenprodukte nicht ungünstiges Ergebnis.

Versuche, Tantalpentachlorid als Schmelze im V-Rohr zwischen Kohle-Elektroden elektrolytisch zu reduzieren, verliefen ergebnislos, da dieses, wie auch W. Biltz und A. Voigt¹⁾ inzwischen gezeigt haben, ein Isolator ist. Jedoch bei Zusatz von Alkalichloriden zu der Schmelze konnte ein Stromdurchgang beobachtet werden. Es resultierte eine dunkel gefärbte Schmelze, die nach dem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff — zur Entfernung des unverbrauchten Pentachlorids — mit Salzsäure eine grüngefärbte Lösung gab, die zwar für praktische Darstellung nicht geeignet, dennoch die prinzipielle Möglichkeit einer Elektroreduktion erkennen ließ. Offenbar ist die Reduktion eine Sekundärercheinung, die auf die Einwirkung des elektrolytisch gebildeten Alkalimetalles auf das Pentachlorid zurückzuführen ist.

Die Elektroreduktion von absolut-alkoholischen oder alkoholisch-salzsaurigen Lösungen von Tantalpentachlorid ergab nur schwach bräunliche Lösungen, in denen die Entstehung niedrigwertigen Tantals bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

II. Zusammensetzung der Chlorosäuren.

1. Molybdänverbindung (Haller): Die aus der stark salzsaurigen, gelben Lösung auskrystallisierten, gelben, langen Nadeln wurden durch Umkrystallisieren aus starker Salzsäure gereinigt und lufttrocken analysiert.

Zur Analyse wurde die Substanz mit ammoniakalischem reinstem Hydroperoxyd oxydiert, das Molybdän dann wie üblich als Trisulfid gefällt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

0.3044 g Sbst.: 0.2145 g MoO₃, 0.4964 g AgCl. — 0.1724 g Sbst.: 0.1219 g MoO₃, 0.2824 g AgCl.

$\text{HMo}_3\text{Cl}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 47.27, Cl 40.73.
Gef. » 46.98, 47.14, » 40.34, 40.52.

Der Befund steht in voller Übereinstimmung mit den Angaben von A. Rosenheim und F. Kohn. Daß die Verbindung zweiwertiges Molybdän enthält, haben jene Autoren schon bewiesen. Die Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig und bildet mehrere

¹⁾ Z. a. Ch. 120, 71 [1921].

Reihen von Salzen sowie Additionsverbindungen, die demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

2. Wolframverbindung (Köhler): Auch diese Verbindung kristallisiert in gelben Nadeln und läßt sich durch Umkristallisieren aus konz. Salzsäure reinigen. Sie ist weniger beständig als die sehr haltbare Molybdänverbindung und gibt an der Luft sehr rasch Salzsäure ab. Es wurden deshalb nur sehr schnell auf Ton abgepreßte Präparate analysiert, und die erhaltenen Werte schwankten ziemlich stark. Trotzdem erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß die Verbindung analog der Molybdänverbindung zu formulieren ist als $\text{HW}_3\text{Cl}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Zur Wolfram-Bestimmung wurde die Substanz mit Salpetersäure eingedampft und das verbleibende WO_3 gegläht und gewogen. Zur Chlor-Bestimmung wurde mit ammoniakalischem Hydroperoxyd oxydiert, die Wolframsäure mit Barythydrat und der Überschuß des letzteren mit CO_2 gefällt und im Filtrat das Chlor maßanalytisch bestimmt.

0.1359 g Sbst.: 0.1008 g WO_3 . — 0.0707 g Sbst.: 0.0526 g WO_3 . — 0.0770 g Sbst.: 0.0587 g WO_3 . — 0.1294 g Sbst.: 0.0966 g WO_3 . — 0.0552 g 0.0435 g WO_3 . — 0.1064 g Sbst.: 0.0808 g WO_3 . — 0.2063 g Sbst.: 0.1552 g WO_3 . — 0.1899 g Sbst. verbr. 13.85 ccm 0.1-n. AgNO_3 -Lsg. — 0.1078 g Sbst. verbr. 8.27 ccm 0.1-n. AgNO_3 -Lsg. — 0.1282 g Sbst. verbr. 10.06 ccm 0.1-n. AgNO_3 -Lsg. — 0.1008 g Sbst. verbr. 8.23 ccm 0.1-n. AgNO_3 -Lsg.

HW_3Cl_7 . 6.5 H_2O . Ber. W 60.11, Cl 27.03.

HW_3Cl_7 . 4 H_2O . Ber. W 63.23, Cl 28.43.

Gef. W 58.8, 59.9, 60.5, 59.2, 62.5, 60.2, 59.7, Cl 25.8, 27.2, 27.8, 28.9.

Zur Wertigkeitsbestimmung des Wolframs wurde die Substanz mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung behandelt und das ausgeschiedene Silber gewogen.

0.1810 g Sbst.: 0.2381 g Ag. Ber. für W^{VI} : 0.2539 g Ag.

0.1364 » » 0.1905 » » » » 0.1923 » »

Auch diese Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig; über die entstehenden Salze und Additionsverbindungen wird später berichtet.

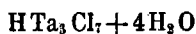
3. Tantalverbindung (Feit): Das schwarzgrüne, außerordentlich beständige Krystallpulver ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol verhältnismäßig leicht löslich.

Zur Analyse wurde eine alkoholische Lösung mit ammoniakalischem Hydroperoxyd gekocht, die ausgeschiedene Tantalsäure abfiltriert und gegläht und im Filtrat das Chlor bestimmt.

Schwierigkeiten bereitete die Wertigkeitsbestimmung des Tantals, da die Verbindung sehr beständig gegen schwache Oxydationsmittel ist und bei der Anwendung von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung die entstehende kolloidale Tantalsäure von dem zugleich ausgeschiedenen Silber, das teilweise adsorbiert ist, kaum getrennt werden kann. Nach mannigfachen Versuchen wurde die alkoholische Lösung der Substanz mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung in einer Druckflasche 5 Stdn. im

Wasserbade erhitzt, die ausgeschiedene Tantalsäure und das Silber zusammen abfiltriert, nach Reduktion im Wasserstoff-Strome zur Wägung gebracht und die Silbermenge durch Abzug der berechneten Menge Ta_2O_5 errechnet.

Es wurden vier verschiedene Präparate analysiert, die durch Reduktion von $TaCl_5$ mit Zinkpulver bezw. Bleipulver und aus der wäßrigen Lösung durch Einengen bezw. Einleiten von Salzsäure erhalten waren. Die Ergebnisse zeigten, daß die Zusammensetzung der Verbindung der Formel



entspricht.

0.1526 g Sbst.: 0.1159 g Ta_2O_5 , 0.1737 g AgCl. — 0.1583 g Sbst.: 0.1201 g Ta_2O_5 , 0.1796 g AgCl. — 0.1398 g Sbst.: 0.1043 g Ta_2O_5 , 0.1593 g AgCl. — 0.2142 g Sbst.: 0.1651 g Ta_2O_5 , 0.2494 g AgCl. — 0.1747 g Sbst.: 0.1330 g Ta_2O_5 , 0.2009 g AgCl. — 0.1537 g Sbst.: 0.1168 g Ta_2O_5 , 0.1816 g AgCl. — 0.1760 g Sbst.: 0.1345 g Ta_2O_5 , 0.2091 g AgCl.

$HTa_3Cl_7 + 4H_2O$. Ber. Ta 62.89, Cl 28.69.

Gef. Ta 62.88, 62.31, 61.27, 63.88, 62.52, 62.41, 62.76,

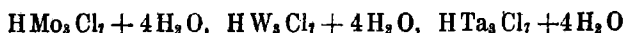
Cl 28.16, 28.07, 28.19, 28.80, 28.45, 29.23, 29.85.

Bei der Wertigkeitsbestimmung des Tantals ergaben:

0.3184 g Sbst.: 0.5746 g Ag + Ta_2O_5 , entspr. 0.3302 g Ag. Ber. für TaII: 0.3570 g Ag.

0.2560 g Sbst.: 0.4623 g Ag + Ta_2O_5 , entspr. 0.2658 g Ag. Ber. für TaII: 0.2871 g Ag.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß das zweiwertige Molybdän, Wolfram und Tantal analog zusammengesetzte Chlorosäuren:



bilden, die »mehrkernige komplexe Anionen« von großer Beständigkeit enthalten.

Für diese Untersuchungen sind uns von der »Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft« Mittel bewilligt worden, für die wir unsern herzlichsten Dank aussprechen.

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laborat.