

377. Arthur Rosenheim und Tsu Hsün Li: Über Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns und Wolframs.

(Eingegangen am 20. September 1923.)

Seit einer langen Reihe von Jahren werden Verbindungen des Molybdäns und Wolframs mit Halogenen, dem Cyan und Rhodan von A. Rosenheim und seinen Schülern untersucht¹⁾. Im Laufe dieser Arbeiten wurden Doppelverbindungen fast aller Wertigkeitsstufen dieser Elemente nämlich sowohl der 5-wertigen wie der 4-, 3- und 2-wertigen dargestellt. In neuester Zeit hat dann in unserem Laboratorium K. Lindner mit einigen Mitarbeitern diese Untersuchungen im Bezug auf die Eigenschaften der 2-wertigen Elemente fortgesetzt und seine Ergebnisse bisher erst zum Teile veröffentlicht²⁾. Wir selbst haben die genauere Untersuchung einiger Verbindungen der beiden 3-wertigen Elemente wieder aufgenommen und die das Molybdän betreffenden bereits zu einem gewissen Abschlusse gebracht, während das Studium des Wolframs noch in der Durchführung begriffen ist. Zwei in allerletzter Zeit veröffentlichte Untersuchungen von F. Förster und E. Fricke: »Die elektrolytische Reduktion von Molybdänsäure-Lösungen«³⁾ und von O. Collenberg und K. Sandved⁴⁾: »Zur Kenntnis der komplexen Wolframchloride«, deren Ergebnisse sich teilweise mit unseren Befunden decken, nötigen uns, unsere bisherigen Resultate kurz anzudeuten, indem wir eine ausführlichere Beschreibung der Dissertation von T. Li vorbehalten.

Verbindungen des 3-wertigen Molybdäns.

Die Doppelchloride des 3-wertigen Molybdäns wurden leicht aus stark sauren Lösungen von Molybdänsäure erhalten, die nach der Vorschrift von A. Rosenheim und H. I. Braun⁵⁾ elektrolytisch an einer Quecksilber-Kathode reduziert waren. Die Reduktion verlief mit ausgezeichnetem Stromausbeute außerordentlich schnell und ergab, ebenso wie die Erfahrungen von A. Chilesotti⁶⁾ sowie Förster und Fricke lehren, tief purpurote Lösungen, aus denen nach Zusatz der verschiedenen Chloride beim Einengen sich die Doppelchloride in schönen, roten Krystallen ausschieden. Da wir in stark sauren Lösungen arbeiteten, erhielten wir hier hauptsächlich Verbindungen des Typus $R_3[MoCl_6]$, während Förster und Fricke je nach der Acidität neben dieser Reihe Verbindungen des Typus $R_2[MoCl_5H_2O]$ aus schwächer sauren Lösungen erhalten haben.

Dargestellt und analysiert wurden von uns die folgenden Verbindungen:

Kaliumsalz, K_3MoCl_6 .

Ber. K 27.55, Mo 22.54, Cl 49.65. Gef. K 27.43, Mo 22.92, Cl 48.96.

Ammoniumsalz, $(NH_4)_3MoCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Ber. NH_4 13.24, Mo 23.53, Cl 52.21. Gef. NH_4 13.21, Mo 23.67, Cl 52.27.

Pyridiniumsalz, $(C_5H_5N)_3MoCl_6 + 2H_2O$.

Ber. C_5H_5N 40.72, Mo 16.50, Cl 36.60. Gef. C_5H_5N 39.69, Mo 16.75, Cl 36.34.

Athylendiammoniumsalz, $(C_2H_{10}N_2)_3(MoCl_6)_2 + 7H_2O$.

Ber. $C_2H_{10}N_2$ 20.01, Mo 20.67, Cl 45.78. Gef. $C_2H_{10}N_2$ 19.60, Mo 19.63, Cl 46.48.

¹⁾ 1. Mitteilung: Z. a. Ch. 46, 311 [1905]; 10. Mitteilung: B. 48, 1167 [1915].

²⁾ B. 55, 1458 [1922]; Z. a. Ch. 130, 209 [1923].

³⁾ Z. Ang. 36, 458 [1923].

⁴⁾ Z. a. Ch. 130, 1 [1923].

⁵⁾ Z. a. Ch. 46, 320 [1905].

⁶⁾ Z. El. Ch. 12, 146 [1906].

Außerdem wurde noch ein Aniliniumsalz dargestellt, das trotz großer Krystallisationsfähigkeit in salzsaurer Lösung nicht ganz von überschüssigem Aniliniumchlorid befreit werden konnte.

In ganz entsprechender Weise wurden aus bromwasserstoffsaurer Lösung von Molybdänsäure nach vorheriger elektrolytischer Reduktion einige Doppelbromide dargestellt, die sich durch ihre tief blutrote Farbe von den Chloriden unterschieden.

Analysiert sind von diesen Verbindungen bisher:

Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_2\text{MoBr}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_4 6.5, Mo 17.5, Br 72.7. Gef. NH_4 6.7, Mo 17.03, Br 72.37.

Pyridiniumsalz, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{MoBr}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Ber. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 29.09, Mo 10.71, Br 56.94. Gef. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 26.78, Mo 10.83, Br 54.24.

Während also das Pyridiniumsalz dem Typus der Chloride entspricht, wurde ein Ammoniumsalz isoliert, das in seiner Zusammensetzung der von Förster und Fricke erhaltenen zweiten Reihe gleicht.

Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die oben beschriebenen Doppelchloride wurden einige sehr schwer lösliche, tief purpurrote Doppelfluoride erhalten, die in weniger reinem Zustande schon Rosenheim und Braun dargestellt haben. Auffällig ist es, daß diese Doppelfluoride in ihrer Zusammensetzung von den anderen Halogenverbindungen des Molybdäns abweichen und dem Typus der von Collenberg und Sandved erhaltenen Wolframchloride, $\text{R}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$, ganz entsprechen.

Analysiert wurden:

Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{F}_9 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_4 11.92, Mo 42.40, F 37.75. Gef. NH_4 12.43, Mo 42.50, F 38.07.

Kaliumsalz, $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{F}_9 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. K 22.68, Mo 37.75, F 33.13. Gef. K 23.29, Mo 38.01, F 32.53.

Es sei hier nur kurz hervorgehoben, daß, während die Wertigkeitsbestimmungen des Molybdäns in den Doppelchloriden und -bromiden eindeutig zeigten, daß das Molybdän in diesen Verbindungen 3-wertig ist, bei den Fluoriden Anomalien auftraten, durchaus entsprechend den Beobachtungen, die A. Rosenheim und seine Schüler früher bei den Cyaniden derselben Elemente gemacht haben. Hierauf soll später eingehender zurückgekommen werden.

Verbindungen des 3-wertigen Wolframs.

Die Untersuchungen dieser Verbindungen sind noch in der Ausführung begriffen, jedoch möge kurz das Folgende angeführt werden: Ausgegangen wurde von dem Kaliumsalz $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$, dessen Darstellungsweise zuerst Collenberg gelehrt hat⁷⁾ und die dann durch A. Rosenheim und E. Dehn⁸⁾ verbessert wurde. Durch Einwirkung von Flußsäure auf dieses Salz erhält man ein Doppelfluorid, das in seinen äußeren Eigenschaften der Molybdänverbindung sehr ähnlich ist. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen sind wir noch beschäftigt. K. Lindner hat dieselben in seiner bisher nur im Manuskript erschienenen Dissertation (Berlin 1920) beschrieben und bei ihnen ebenfalls Anomalien in bezug auf die Wertigkeit des Wolframs festgestellt.

Er hat außer dem Kaliumsalz noch das Ammoniumsalz erhalten und findet für dieselben folgende Ergebnisse:

⁷⁾ B. 46, 566 [1913]. ⁸⁾ B. 48, 1167 [1915].

Kaliumsalz, $\text{KWF}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Bér. K 12.35, W 58.02, F 23.96. Gef. K 12.12, W 57.85, F 23.63.

Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)\text{WF}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_4 6.09, W 62.16, F 25.67. Gef. NH_4 6.04, W 61.93, F 25.59.

Es ist auffällig, daß hiernach die Formel der Doppelfluoride ganz zum Unterschied von der der Molybdänfluoride nicht derjenigen der Wolframchloride entspricht. Auch diese Frage wird gegenwärtig noch eingehend studiert.

Berlin N, Wissenschaftl. chem. Laborat., den 14. September 1923.

378. W. Schlenk und Theodor Weichselfelder: Über Nickelwasserstoff, NiH_2 , und den Mechanismus der Hydrierung mit Nickel-Katalysatoren.

(Eingegangen am 1. September 1923.)

Für den chemischen Vorgang bei der katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Nickel sind nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse noch zwei Erklärungsmöglichkeiten gegeben. Die eine besteht in der Annahme, daß im Lauf der Hydrierung das metallische Nickel den Wasserstoff auf seiner Oberfläche verdichtet (adsorbiert) und ihn durch diesen Vorgang aktiviert, so daß er die Reaktionsfähigkeit atomaren Wasserstoffs gewinnt. Als andere Erklärungsmöglichkeit kommt die Annahme einer labilen Verbindung zwischen dem Metall und dem Wasserstoff in Frage.

Die bisher bekannt gewordenen experimentellen Erfahrungen sprechen mehr für erstere Auffassung als für letztere. Zwar ist von mehreren Forschern festgestellt, daß feinverteiltes Nickel gasförmigen Wasserstoff aufnimmt. In allen derartigen Fällen waren aber die aufgenommenen Mengen so geringfügig, daß sie nach ihrer Größenordnung nur an Adsorption und keineswegs an Bildung einer stöchiometrisch definierten Verbindung denken ließen.

Eine Zusammenstellung älterer Arbeiten über das Verhalten von Nickel gegen Wasserstoff findet sich in Gmelin-Krauts Handbuch¹⁾. Von neueren Mitteilungen sei diejenige von Taylor und Burns²⁾ angeführt; diese Autoren stellten bei einem durch Reduktion von Nickeloxyd entstandenen Nickel eine Wasserstoff-Aufnahme fest in der Größenordnung zwischen Bruchteilen von 1 Vol. und (im Maximum) 4.15 Vol. auf 1 Vol. des Metalls.

Unstimmigkeiten zwischen den Resultaten der einzelnen Forscher in bezug auf die Größe der Wasserstoff-Aufnahme durch das Nickel haben zweifellos ihre Ursache darin, daß in keinem Falle etwas über die Größe der Oberfläche des Nickelpulvers bekannt war. Während der Verteilungsgrad beim Palladium wegen der raschen Diffusion des Wasserstoffs in diesem Metall für quantitative Versuche der Wasserstoff-Aufnahme eine untergeordnete Rolle spielt, ist er beim Nickel natürlich von ausschlaggebender Bedeutung, da bei letzterem Metall eine Wasserstoff-Diffusion bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht zu beobachten ist. In Anbetracht dieses Umstandes schien uns für die Lösung der Frage des Verhaltens des gebenden Bedeutsamer, da bei letzterem Metall eine Wasserstoff-Diffusion bei teilung, nämlich in kolloidalem Zustande, sehr wesentlich.

¹⁾ Bd. 5, Abt. 1, S. 39.

²⁾ Am. Soc. 43, 1273 [1921].