Über schwefligmolybdänsaure Salze.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

Beim Studium der Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren war es mir gelungen, wohlcharakterisierte Verbindungen von Oxalaten mit vanadinsauren Salzen darzustellen,¹ also die Salze zweier Säuren zu sogenannten komplexen Verbindungen zu vereinigen, die in freiem Zustande sich sofort mit einander umsetzen. Die Existenz dieser Verbindungen, denen die Zusammensetzung $3R_2O.V_3O_5.4C_2O_3 + x \text{ aq.}$ zukam, liefs sich nur dadurch erklären, dafs der Säurewasserstoff der sauren Oxalate durch einen Vanadatrest ersetzt war, dafs sie mithin die Konstitution neutraler Oxalate haben, in denen ein Basisatom durch ein Radikal vertreten ist. Diese Versuche stützten die Auffassung der „komplexen Salze“ als „Kondensationsprodukte“.²

Ganz analoge Verbindungen liegen in den von PÉCHARD gleichzeitig entdeckten, schwefligmolybdänsauren Salzen vor.³ Auch hier verbinden sich die Salze von Säuren, die im freien Zustande neben einander nicht existenzfähig sein können, zu schön krystallisierenden Körpern, die unzweifelhaft auch als „komplexe Salze“ zu bezeichnen sind.

Diese Analogie veranlafste mich, einige der von PÉCHARD beschriebenen Verbindungen darzustellen, um ihre Reaktionen zu studieren. Ich erhielt hierbei zu meiner Überraschung, trotzdem die angegebenen Vorschriften genau eingehalten wurden, so wesentlich abweichende analytische Resultate, dafs eine eingehendere Untersuchung der Einwirkungsprodukte der schwefligen Säure auf die Salze der Metallsäuren angebracht schien. Die vorliegende Mitteilung behandelt zunächst nur die von PÉCHARD entdeckten Molybdänsulfite.

Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine mäfsig konzentrierte Lösung des molybdänsauren Ammons des Handels $3(NH_4)_2O.7MO_3 + 4H_2O$ oder $5(NH_4)_2O.12MO_3.7H_2O$ wird, wie

¹ Diese Zeitschr. 4, 369.

² FRIEDHEIM, Diese Zeitschr. 2, 315—401 u. folg. Bände.

³ Compt. rend. 116, 1441—1444. Ann. chim. phys. (1893) [6] 30, 395 u. ff.

PECHARD angiebt, das Gas reichlich absorbiert; es zeigt sich dabei anfänglich eine Gelbfärbung der Lösung, die allmählich in eine deutliche Blaufärbung übergeht. Hört man mit dem Einleiten auf, sobald der deutlich auftretende Geruch nach schwefliger Säure zeigt, daß eine weitere Absorption nicht mehr stattfindet, so scheiden sich alsbald aus der Lösung kleine weißse, oktaëdrische Krystalle ab, und die bei gelinder Wärme weiter eingeeengte Mutterlauge liefert neue Mengen desselben Salzes. PÉCHARD'S Analysen dieses Körpers führten zu der Formel

Durch Behandlung einer Lösung des Kalium- und Natrium-molybdates von analoger Zusammensetzung kam er zu den entsprechenden Verbindungen

Schwefligmolybdänsaures Ammon.

Bei der Darstellung des Ammoniumsalzes zeigte sich die Richtigkeit der von PÉCHARD gemachten Beobachtungen. Aus mäßig konzentrierten Lösungen schied sich das Ammoniummolybdänsulfid in kleinen oktaëdrischen Krystallen ab; bei stärkerer Konzentration setzten sich feste krystallinische Krusten an den Wänden des Gefäßes an. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht löslich, giebt aber beim Auflösen bedeutende Mengen schwefliger Säure ab, so daß eine Umkrystallisation nur unter Zusatz eines Überschusses von schwefliger Säure möglich ist.

Zur Analyse der Salze wurde in einem Theil das Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge und Fällung des in Salzsäure absorbierten Ammoniaks mit Platinchlorid, die Molybdänsäure durch vorsichtiges Verglühen des Salzes im Porzellantiegel bestimmt. Zur Bestimmung der schwefligen Säure wurde eine gewogene Menge des Körpers in überschüssige verdünnte Kalilauge eingetragen und nach dem Fortkochen des Ammoniaks, nach Oxydation der schwefligen Säure mit Bromwasser in der Siedehitze, und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Die Analysen hatten folgende Ergebnisse:

[illegible]

Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	SO_2	MO_3	H_2O
10.44	8.71	75.18	5.65
52	64	144	18
0.201	0.136	0.522	0.315
1.48	1	3.84	2.31

das zu der Formel

führen würde.

	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet für PÉCHARDS Formel:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 106$	10.22 %	10.44 %	$4(\text{NH}_4)_2\text{O} = 208$ 10.68 %
$2\text{SO}_2 = 128$	8.37 „	8.71 „	$2\text{SO}_2 = 192$ 9.86 „
$8\text{MO}_3 = 576$	75.48 „	75.18 „	$10\text{MO}_3 = 1440$ 73.90 „
$5\text{H}_2\text{O} = 90$	5.93 „	5.67 „	$6\text{H}_2\text{O} = 108$ 5.56 „
	900		1948 100.00 %

Diese Abweichungen von den Resultaten PÉCHARDS verursachten zahlreiche Wiederholungen des Versuches und die Untersuchung der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Anschüsse. Von den oben angegebenen Analysen sind I und II solche desselben einmal umkrystallisierten Produktes, IV eines nicht umkrystallisierten Körpers, III sowie V-VII die Analysen verschiedener Darstellungen, welche unter verschiedenen Versuchsbedingungen, — wechselnde Konzentration der Lösungen, verschieden lange Einleitungsdauer der schwefligen Säure — erhalten waren. In den angeführten Analysen sind die für die schweflige Säure erhaltenen Werte stets zu hoch und demgemäß die anderen Werte etwas herabgedrückt. Es erklärt sich dies leicht aus der Anwesenheit des grossen Überschusses an schwefliger Säure, der zur Bildung der Körper notwendig ist und auch bei der Umkrystallisation zugesetzt werden muß. Nichtsdestoweniger unterscheiden sich die erhaltenen Werte konstant so wesentlich von den von PÉCHARD angegebenen, daßs, die Identität der von ihm und mir erhaltenen Körper vorausgesetzt, die bei der vollständigen Übereinstimmung aller Eigenschaften kaum zu bezweifeln sein dürfte, nur die Annahme möglich ist, daßs jenem Forscher kein reines Analysenmaterial vorgelegen hat.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Körper, verglichen mit der des Ausgangsmaterials, zeigte, daßs hier die Reaktion wie bei der Bildung komplexer Salze vor sich gegangen ist, indem dem einen Salze durch die zugesetzte Säure Basis entzogen wird und die dadurch gebildeten sauren Salze sich zu der komplexen Verbindung kondensieren. Es war also auch anzunehmen, daßs ein zweites

Reaktionsprodukt sich in der Lauge finden würde. Die verschiedenen Anschüsse einer und derselben Darstellung ergaben jedoch fast nur die oktaëdrischen Krystalle des oben analysierten Körpers, und erst im letzten Anschufs schieden sich aus sirupöser Lauge daneben außerordentlich geringe Mengen nadelförmiger Krystalle aus, die in ihrem Habitus vollständig dem Ammoniumsulfid gleichen, analytisch jedoch nicht identifiziert werden konnten. Der Reaktionsverlauf vollzieht sich demnach nach den Gleichungen

Schwefligmolybdänsaures Kali.

Zur Darstellung dieses Salzes schmolz PÉCHARD Kaliumkarbonat mit Molybdänsäure im Verhältnis der zur Bildung Bimolybdat oder des „gewöhnlichen Kaliummolybdates“¹ notwendigen Mengen. Die Auflösung der Schmelzen zersetzte sich in feine seidenartige Nadeln von Kaliumtrimolybdat und in neutrales Molybdat, das in Lösung blieb. In diese Masse wurde schweflige Säure eingeleitet, wobei sich das an und für sich unlösliche Trimolybdat auflöste und die Einwirkung der Säure dieselben Erscheinungen hervorbrachte wie beim Ammoniumsalze. Aus der Lauge setzten sich alsdann schöne hellgelbe, prismatische Krystalle ab, für die PÉCHARD die dem Ammoniumsalze analoge Zusammensetzung

Zur Ausführung desselben Versuches benutzte ich das Kalisalz: $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{MO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, das in reicher Ausbeute erhalten wurde, als zu einer konz. Lösung einer Schmelze von 1 Mol. MO_3 auf 1 Mol. K_2CO_3 so lange unter Umrühren Salpetersäure gesetzt wurde, bis die Lösung gegen Lackmus neutral reagierte. Das in prismatischen Krystallen sich ausscheidende Salz wurde sofort abgesaugt und zwischen Fließpapier getrocknet, da es sich in der Lauge sowohl wie in feuchtem Zustande leicht in Kaliumtrimolybdat zersetzt. Eine Suspension dieses Salzes in kaltem Wasser wurde mit schwefliger Säure behandelt, wobei alle von PÉCHARD angegebenen Erschei-

¹ Ob mit dem gewöhnlichen („ordinaire“) Kaliummolybdat das Salz 5:12 oder das normale Salz gemeint ist, ist nicht ersichtlich. Das Salz 5:12 ist allerdings beim Ammoniumsalze die gewöhnliche im Handel vorkommende Verbindung, jedoch nicht beim Kaliumsalze, wo sie sehr unbeständig und schwer darzustellen ist.

nungen auftraten. Es schieden sich beim freiwilligen Verdunsten im Exsikkator bei den ersten zwei Anschüssen die kleinen prismatischen gelblichen Krystalle des Kaliummolybdänsulfites aus, dann zersetzte sich die Mutterlauge, und spätere Anschüsse brachten, trotz wiederholten Zusatzes von schwefliger Säure, Kaliumtrimolybdat. Das Molybdänsulfit konnte nicht umkrystallisiert werden, da es sich hierbei unter Abgabe von schwefliger Säure sofort in Trimolybdat zersetzte; aus demselben Grunde durfte auch die Mutterlauge niemals in der Wärme eingengt werden.

Die Analyse¹ der Verbindung ergab folgende Werte:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
K ₂ O	—	18.57	—	18.62	18.34	18.51 ⁰ / ₁₀₀
SO ₂	12.66	12.62	12.73	12.44	12.71	12.63 „
MO ₃	—	64.26	—	64.64	64.40	64.43 „
H ₂ O	—	—	—	—	—	4.43 „

Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

K ₂ O	SO ₂	MO ₃	H ₂ O
18.51	12.63	64.43	4.43
<u>94</u>	<u>64</u>	<u>144</u>	<u>18</u>
0.197	0.197	0.447	0.246
1	1	2.26	1.25

das zur Formel

führt.

	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet für PÉCHARDS Formel:
4K ₂ O = 376	18.63 %	18.51 %	4K ₂ O = 376 17.19 %
4SO ₂ = 256	12.68 „	12.63 „	3SO ₂ = 192 8.77 „
9MO ₃ = 1296	64.23 „	64.43 „	10MO ₃ = 1440 65.81 „
5H ₂ O = 90	4.46 „	4.43 „	10H ₂ O = 180 8.23 „
	<u>2018</u>		<u>2188</u>

Weitere Reaktionsprodukte konnten aus der Mutterlauge nicht isoliert werden. Dieselbe zersetzte sich beim Einengen und selbst im Vakuum unter Abscheidung von Kaliumtrimolybdat.

Einige Absättigungsversuche einer konzentrierten Lösung von neutralem Kaliummolybdat K₂OMO₃, erhalten durch Schmelzen von 1 Mol. K₂CO₃ mit 1 Mol. MO₃, führten zu denselben Resultaten, nur daß hierbei aus der Mutterlauge eine gröfsere Menge von Kaliumbisulfid und auch von Trimolybdat sich abschied.

¹ Zur Molybdänsäure und Kaliumbestimmung wurde eine gewogene Menge des Salzes mit verdünnter H₂SO₄ behandelt, bis alle SO₂ entwichen war und die Molybdänsäure durch einige Tropfen Methylalkohol reduziert. In der Lösung wurde Molybdän unter Druck durch H₂S gefällt, das abfiltrierte Schwefelmolybdän durch vorsichtiges Rösten im gewogenen Tiegel in MO₃ übergeführt und im Filtrat von Schwefelmolybdän Kali als Kaliumsulfat gewogen.

Schwefligmolybdänsaures Natron.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Natronsalzes, das Salz $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.12\text{MO}_3 + 38\text{H}_2\text{O}$ wurde ganz ebenso wie das entsprechende Kalisalz dargestellt. Es ist im Gegensatz zu diesem eine außerordentlich beständige Verbindung, krystallisiert in glänzenden zolllangen Krystallen und läßt sich beliebig oft unzersetzt umkrystallisieren.

Die Erscheinungen, die bei der Sättigung einer konz. Lösung dieses Salzes mit schwefliger Säure auftraten, entsprachen vollständig den bei dem Ammonium- und Kaliumsalze beobachteten. Beim Einengen der durch teilweise Reduktion etwas blaugefärbten Lösung schieden sich aus sirupöser Lauge beträchtliche Mengen schön ausgebildeter, grofser, an und für sich farbloser Krystalle (sie waren öfters durch eingeschlossene Lauge blau gefärbt) aus. Sämtliche Anschüsse brachten dasselbe Material, nur der letzte daneben außerordentlich geringe Mengen von Natriumbisulfit. Das Salz gab beim Auflösen schweflige Säure ab, liefs sich aber bei Zusatz von schwefliger Säure unzersetzt umkrystallisieren.

Die Analyse wurde ebenso wie beim Kaliumsalz ausgeführt und hatte folgende Ergebnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
Na_2O	12.21	—	11.97	11.76	11.96	11.97 %
SO_2	11.09	10.93	11.20	11.01	11.21	11.09 „
MO_3	62.33	62.44	62.39	62.22	62.05	62.29 „
H_2O	—	—	—	—	—	Differenz 14.65 „

Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

Na_2O	SO_2	MO_3	H_2O
11.97	11.09	62.29	14.65
62	64	144	18
0.193	0.173	0.433	0.814
1.12	1	2.50	4.64
8.96	8	20	37.12

das zu der Formel führt:

	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet für PÉCHARDS Formel:
$9\text{Na}_2\text{O}$	= 558 12.10 %	11.97 %	4Na_2 = 248 11.44 %
8SO_2	= 512 11.09 „	11.09 „	3SO_2 = 192 8.86 „
20MO_3	= 2880 62.39 „	62.29 „	10MO_3 = 1440 66.42 „
$37\text{H}_2\text{O}$	= 660 14.43 „	14.65 „	$16\text{H}_2\text{O}$ = 288 13.28 „
	<u>4616</u>		<u>2168</u>

Absättigungsversuche von normalem Natriummolybdat mit schwefliger Säure führten ganz wie beim Kaliumsalz zu derselben Verbindung, nur bildete sich auch hierbei eine gröfsere Menge Bisulfit.

Im Gegensatz zu den von PÉCHARD gewonnenen Ergebnissen, der durch Einwirkung auf die analogen Ammonium-, Natrium- und Kaliummolybdate stets gleich zusammengesetzte Verbindungen von der allgemeinen Formel $4R_2O \cdot 3SO_2 \cdot 10MO_3 + x \text{ aq.}$ erhalten haben will, führen die hier angegebenen Resultate zu verschiedenen Formeln für die drei verschiedenen Salze, nämlich:

Diese Beobachtung steht durchaus nicht vereinzelt da, vielmehr ist schon oft der Einfluß der Basis bei der Bildung komplexer Verbindung hervorgehoben worden. Um von vielen nur ein Beispiel zu nennen, erhielt FRIEDHEIM¹ durch Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 die Verbindung $2K_2OAs_2O_5 \cdot 4CrO_3 + H_2O$, während beim entsprechenden Versuche mit dem Ammoniumsalze die Verbindung $3(NH_4)_2OAs_2O_5 \cdot 8CrO_3$ gewonnen wurde.

So kompliziert die vorliegenden Körper zusammengesetzt erscheinen, so läßt sich doch ihre Konstitution ganz einfach erklären, wenn man bedenkt, daß ihre Bildung, wie schon oben beim Ammoniumsalze des näheren nachgewiesen ist, vollständig der aller anderen komplexen Salze entspricht. Die schweflige Säure entzieht den Salzen $5R_2O \cdot 12MO_3$ Basis, es bildet sich dabei Bisulfit, das in den Lösungen nachgewiesen wurde, und das saure Molybdat $R_2O \cdot 4MO_3$, das in wechselnden Verhältnissen sich mit einem Teil des Bisulfites vereinigt. Von diesem Gesichtspunkte gestalten sich die Formeln für das Ammoniumsalz

und für das Natriumsalz

Auf eine analoge Konstitution würde sich allerdings auch die von PÉCHARD angegebene Formel zurückführen lassen:

doch sei hier nochmals hervorgehoben, daß niemals ein Körper

¹ Diese Zeitschr. 6, 273—303.

dieser Zusammensetzung erhalten wurde, sondern daß alle Darstellungen konstant die obigen Resultate ergaben.

Wesentlich anders verhält sich das Kalisalz. Während nämlich von den Verbindungen des Ammoniums und Natriums mit Molybdänsäure zahlreiche saure Salze beständige, wohlcharakterisierte Verbindungen sind, sind die analogen Kalisalze meist sehr labil und nur das Kaliumtrimolybdat ist so außerordentlich beständig, daß die meisten anderen sauren Verbindungen bei der geringsten Einwirkung — das Salz 5:12 sogar schon beim bloßen Stehen in kaltem Wasser — darin übergehen. Dementsprechend erklärt sich auch die Bildung des schwefligmolybdänsauren Kalis durch Entstehung von Kaliumtrimolybdat, das sich dann mit saurem Sulfit und zwar hier einem hypothetischen Tetrasulfit vereinigt.

Diese Annahmen entsprechen vollständig dem Verhalten der Salze. Ist zur Bildung des Ammonium- und Natriumsalzes schon ein großer Überschufs von schwefliger Säure nötig, so ist dies beim Kaliumsalz in verstärktem Maße der Fall; bei den ersteren muß sich Bisulfit, beim letzteren Tetrasulfit bilden. Beim Lösen gaben alle Salze reichliche Mengen schwefliger Säure ab, da naturgemäß die sauren Sulfiten sich zersetzen — aus dem Kaliumsalze scheidet sich dabei das fast unlösliche Kaliumtrimolybdat ab — und es bedarf eines Zusatzes von schwefliger Säure, um die ursprünglichen Verbindungen zurückzugewinnen.

In der Voraussetzung, daß in den vorliegenden Salzen durch Kochen soviel schweflige Säure ausgetrieben würde, daß neutrales Sulfit zurückbleiben würde und daß dadurch ein Konstitutionsbeweis für die bisulfithaltigen Natron- und Ammonium- und das tetrasulfithaltige Kalisalz gebracht werden könne, wurde die durch Kochen austreibbare schweflige Säure jodometrisch bestimmt; doch ergab sich, daß hierbei alle schweflige Säure entweicht, da die sauren Molybdate das neutrale Sulfit zersetzten. Dies Verhalten änderte sich nicht, als versucht wurde, erst durch Zusatz von Chlorbaryum die Molybdate als unlösliche Niederschläge zu fällen und dann die sauren Sulfiten durch Kochen zu zersetzen. Dieses sauren Baryummolybdate sind nicht ganz unlöslich im warmen Wasser und die gelösten Spuren genügen, auch aus den neutralen Sulfiten die schweflige Säure auszutreiben.

Die eigentümliche Fähigkeit der schwefligen Säure „komplexe

Verbindungen“ zu bilden, die basischen Metalloxyden gegenüber schon lange bekannt ist, es sei hier nur an die Kobalt-, Quecksilber- und Platinverbindungen erinnert, ist Metallsäuren gegenüber zum ersten Male in vorliegendem Falle von PÉCHARD beobachtet worden. Dieselbe scheint auch anderen Verbindungen gegenüber zutage zu treten, wie vorläufige Versuche mit Wolframatn ergeben haben und sogar die leicht reduzierbaren Vanadate scheinen, wenn auch sehr labile Verbindungen, mit Sulfiten einzugehen. Hierüber sind noch weitere Versuche in Gang, und ebenso hoffe ich durch Umsetzung der oben beschriebenen Salze mit Metallchloriden weiteren Aufschluß über die Konstitution und die Beziehungen der Verbindungen zu einander zu erhalten.

Wissenschaftl. chemisches Laboratorium Berlin N, 27. Juli 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1894.