Über Permolybdate.

von

W. MUTHMANN und W. NAGEL.

Schon vor längerer Zeit ist die Beobachtung publiziert worden, daß Molybdänsäure und saure Molybdate mit Wasserstoffsuperoxyd tief gelb gefärbte Lösungen geben,¹ und es hat BÄRWALD² zuerst versucht, die dabei entstehenden Körper krystallisiert zu erhalten. Er verfuhr zunächst in der Weise, daß er gewöhnliches Ammonmolybdat, sowie das entsprechende Kaliumsalz in Wasserstoffsuperoxyd löste, eindunsten liefs und die erhaltenen Krystalle analysierte. Die von ihm aufgestellten Formeln waren aber so komplizierte, daß seine Angaben kaum beachtet wurden; für das Ammonium- und Kaliumsalz fand er $18\text{MoO}_3 \cdot 14\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ resp. $16\text{MoO}_3 \cdot 6\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Wie man sieht, nimmt BÄRWALD an, daß das Wasserstoffsuperoxyd als solches, ähnlich wie Krystallwasser, in seinen Salzen vorhanden sei.

Die Versuche von BÄRWALD wurden später in genau analoger Weise von PÉCHARD³ wiederholt, und zwar mit dem Erfolge, daß er zu äußerst einfachen Formeln für die in Frage stehenden Körper gelangte. Nach seinen Publikationen liegen nämlich Analoga der Persulfate vor, und er giebt für beide Salze die Formeln $\text{KMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{NH}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an. Später wurden die beiden Salze nochmals dargestellt, und zwar von MÖLLER;⁴ derselbe hat, allerdings nach einer veralteten und längst als unbrauchbar erkannten Methode,⁵

¹ WERTHER, *Journ. pr. Chem.* (1861) 83, 198 und SCHÖNN, *Zeitschr. anal. Chem.* (1870) 9, 41 und 311.

² Dessen Inaugural-Dissertation: „Beiträge zur Kenntnis des Molybdäns“ (Berlin 1885). *Ref. Chem. Centralbl.* 1885, 424.

³ *Compt. rend.* 112, 720 und *Ann. Chim. Phys.* (1893) 28, 537.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 12, 555.

⁵ Reduktion der Säure zu Dioxyd.

Molybdänbestimmungen ausgeführt, PÉCHARD's Formeln bestätigt und zugleich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nach WALDEN's Valenzregel bestimmt, daß die Übermolybdänsäure analog der Überschwefelsäure zweibasisch ist, also die Formel $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ besitzt. Damit schien alles in der schönsten Ordnung, umsomehr als PÉCHARD in der zweiten der oben citierten Abhandlungen eine ganze Reihe von vorzüglich stimmenden Analysen angiebt, und es sind infolgedessen die Angaben der beiden letztgenannten Chemiker in die meisten neueren Lehrbücher aufgenommen worden.¹

Beim Durchlesen der citierten Arbeiten fällt zunächst auf, daß die krystallographischen Angaben einigermaßen von einander abweichen. PÉCHARD hat sein Ammoniumsalz von DUFET² messen lassen; dieser überaus zuverlässige und geübte Krystallograph fand folgende Konstanten:

Monoklin, $a : b : c = 1.46822 : 1 : 1.02585$ $\beta = 105^\circ 45' 40''$.

Als Formel ist $\text{NH}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angegeben.

Das von MÖLLER erhaltene Salz hat FOCK³ untersucht; obwohl nun jener genau nach PÉCHARD's Angaben arbeitete, fand dieser ganz andere Zahlen als DUFET, nämlich:

Monoklin, $a : b : c = 0.4693 : 1 : 0.2956$ $\beta = 112^\circ 39' 30''$.

Allerdings ist in der FOCK'schen Arbeit als Formel NH_4MoO_4 , also wasserfreies Salz, angegeben, doch dürfte dies wohl auf einen Schreibfehler zurückzuführen sein.

Nun existiert aber noch eine dritte Messung des Ammoniumpermolybdates, nämlich diejenige BÄRWALD's. Trotzdem dessen Formel von der PÉCHARD's völlig verschieden ist, findet er genau dieselben krystallographischen Konstanten, wie DUFET, nämlich:

Monoklin, $a : b : c = 1.4727 : 1 : 1.0268$ $\beta = 105^\circ 28'$.

Die geringen Differenzen sind selbstredend auf Beobachtungsfehler zurückzuführen. Es leuchtet also ein, daß PÉCHARD und BÄRWALD denselben Körper unter den Händen gehabt haben, obwohl ihre Analysen außerordentlich differieren:

¹ RICHTER's *Lehrbuch der anorg. Chemie*. (8. Aufl.) S. 456.

² *Zeitschr. Krystallogr.* (1894) **22**, 594.

³ Ebendasselbst **22**, 32.

	PÉCHARD:			BÄRWALD:		
MoO ₃	67.31	67.27	⁰ / ₁₀	79.46	79.44	⁰ / ₁₀
(NH ₄) ₂ O	12.11	12.18	„	11.18	⁰ / ₁₀	
O	3.74	3.74	„	1.47	„	

und es folgt daraus ohne weiteres, daß wenigstens eine der Angaben unrichtig sein muß.

Auf der anderen Seite findet man da, wo nach den Analysenresultaten Identität der Körper angenommen werden sollte, gänzlich sich widersprechende krystallographische Angaben, und es schien daher nötig, die Sache einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Das Resultat war ein sehr merkwürdiges; daß nämlich von allen bis jetzt publizierten Analysen übermolybdänsaurer Salze nicht eine einzige richtig ist. Es sei uns daher gestattet, zunächst die von uns angewendeten analytischen Methoden zu beschreiben.

Das Molybdän wägt man am besten als Trioxyd. Wenn Ammonsalze vorliegen, genügt einfaches Erhitzen mit dem Bunsenbrenner, wobei reines MoO₃ zurückbleibt; die Temperatur darf natürlich Rotglut nicht erreichen. Bei den Kaliumsalzen haben wir das Molybdän als MoS₃ gefällt und dieses durch längeres, vorsichtiges Rösten in MoO₃ übergeführt, eine Methode, welche von FRIEDHEIM herrührt und äußerst genaue Resultate liefert.

PÉCHARD trennte die Molybdänsäure von den Alkalien durch Erhitzen der trockenen Substanz im Salzsäurestrom auf 300—500°; alles Molybdän verflüchtigt sich als MoO₃.2HCl und die Chloride der Alkalien bleiben zurück. Von der Anwendbarkeit dieser Methode haben wir uns überzeugt und gute Resultate erhalten; sie wurde in einzelnen Fällen zur Bestimmung der fixen Alkalien benutzt.

Der Sauerstoff läßt sich, wie schon BÄRWALD fand, ganz bequem durch Titrieren mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmen; die Permolybdänsäure reagiert nämlich mit Übermangansäure genau wie Wasserstoffsuperoxyd. Es wird die Chamäleonlösung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung entfärbt, und die Endreaktion ist ganz scharf. PÉCHARD bestimmte den Sauerstoff volumetrisch nach Erhitzen der Substanz im Vakuum; diese unnötig komplizierte Methode haben wir nicht probiert, wohl aber uns von der Richtigkeit der Permanganatmethode überzeugt, indem wir die Analysen mehrfach jodometrisch kontrollierten: das mit Salzsäure entwickelte Chlor wurde in Jodkaliumlösung geleitet, und das Jod titriert. Die Übereinstimmung war völlig befriedigend.

Ammoniak wurde destilliert und titriert, Kalium entweder als KCl oder K_2SO_4 gewogen.

Ammoniumsalze.

Zur Darstellung derselben löst man man gewöhnliches Ammonmolybdat in 20 %igem Wasserstoffsuperoxyd auf. Letzteres muß sorgfältig gereinigt sein; alle von uns versuchten, käuflichen Präparate enthielten so viel Kieselsäure und Thonerde, daß Destillation und Ausäthern nötig war.

Trägt man das Salz $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ in der Kälte bis zur Sättigung ein, so erhält man eine sehr intensiv gelbroth gefärbte Flüssigkeit, die beim Stehen über Phosphorpentoxyd sicher nach kurzer Zeit zu krystallisieren beginnt. Das ausgeschiedene Produkt besteht zunächst aus orangerot gefärbten, schönen monoklinen Krystallen; die Farbe dieser ersten Fraktion ist nicht citronengelb, wie die meisten Beobachter angeben. Erst nach einiger Zeit entstehen Krystalle von dieser Farbe, und wenn man eine nach obiger Vorschrift bereitete Lösung längere Zeit stehen läßt, so resultiert ein Krystallgemisch zweier, sowohl durch Farbe, als auch durch Krystallform deutlich verschiedener Substanzen. Einige Versuche lehrten uns bald die Bedingungen kennen, unter denen die Körper einheitlich erhalten werden können: Aus konz. Wasserstoffsuperoxydlösungen erhält man die roten, aus verdünnteren dagegen die citronengelben Krystalle.

Der orangerote Körper besitzt die Formel

Die zur Analyse benutzte Portion war erhalten worden durch zweitägiges Stehen einer gesättigten Lösung in 20 %igem Wasserstoffsuperoxyd über Phosphorpentoxyd. Die Krystalle wurden genau auf Einheitlichkeit unter dem Mikroskop geprüft. Sie wurden von der Mutterlauge durch Abspülen mit Äther getrennt und zwischen Fließpapier getrocknet.

Eine Portion war aus wenig Wasser umkrystallisiert worden.

Die Analyse ergab folgendes:

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$3(NH_3)_2O =$	156 10.45 %	9.86	10.45	10.04	— %
$7MoO_3 =$	1008 67.56 „	67.37	67.57	67.31	67.37 „
$7O =$	112 7.51 „	7.35	7.68	7.61	7.61 „jodometrisch
$12H_2O =$	216 14.4 „				
	100.00 %				

Die obigen Analysen beziehen sich auf drei verschiedene Portionen; I. war aus einem Gemisch der rotgelben und citronengelben Krystalle ausgelesen, II. und III. direkt aus der sehr konz. Lösung auskrystallisierte reine Produkte, und IV. endlich aus kaltem Wasser umkrystallisiert.

Die citronengelben Krystalle ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Der Körper wurde dargestellt durch Eindunsten der Mutterlauge von den orangeroten Krystallen, und ebenfalls teilweise aus möglichst wenig kaltem Wasser umkrystallisiert.

Die Analyse ergab:

Berechnet:		I.		II.		III.		IV.		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	11.97 %	12.22	11.38	11.72	—	—	—	—	—	%
MoO_3	77.30 „	77.12	77.27	77.13	—	—	—	—	—	„
O	2.45 „	2.34	2.14	2.58	2.19	2.34	2.31	—	—	„
H_2O	8.28 „	—	—	—	—	—	—	—	—	„

Kaliumpermolybdat, $\text{K}_2\text{O} \cdot 0.2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Behufs Darstellung von Kaliumverbindungen gingen wir zunächst aus von dem $\frac{7}{3}$ -fach sauren Salz $3\text{K}_2\text{O} \cdot 0.7\text{MoO}_3$, das in seiner Zusammensetzung dem Ammoniumsalz entspricht und durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen Kaliumkarbonat und Molybdänsäure gewonnen wurde. Die Schmelze wurde gepulvert und in 20 % igem Wasserstoffsuperoxyd gelöst; es gelang jedoch nicht, aus der tief gefärbten Flüssigkeit Krystalle zu erhalten. Beim Eindunsten im Vakuum schied sich immer ein amorphes, orangefarbenes Pulver ob, das sehr sauerstoffreich war, aber einen konstanten Gehalt an Kalium und Molybdänsäure nicht zeigte.

Wir haben sodann das Kaliumtrimolybdat als Ausgangsmaterial gewählt, weil dies als das beständigste aller Kaliummolybdate am meisten Aussicht auf Erfolg versprach. 10 g Kaliumkarbonat wurden mit 20 g reinster, ammoniakfreier Molybdänsäure zusammengeschmolzen, die gepulverte Schmelze mit kochendem Wasser extrahiert und der bald entstehende Krystallbrei von $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ abgesaugt und ausgewaschen.

Aus der Lösung dieses Körpers in 20 % igem Wasserstoffsuperoxyd schied sich nur anfänglich in ganz geringen Mengen der amorphe Körper aus; das Filtrat von diesem Niederschlage wurde über Phosphorpentoxyd eingeengt, und in die konz. Lösung eine Spur

des Ammoniumsalzes eingeimpft, weil wir auf diese Weise den Beginn einer Krystallisation einzuleiten hofften. In der That bedeckte sich nach einiger Zeit der Boden des Gefäßes mit schönen, sehr kleinen, stark glänzenden Krystallen, die dem monoklinen System angehörten und eine hellgelbe Farbe zeigten, ganz ähnlich dem oben beschriebenen, sauerstoffarmen Ammoniumsalz. Die Zusammensetzung war jedoch eine andere als bei jenem.

Die Analyse ergab $K_2O.2MoO_3MoO_4 + 3H_2O$.

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	
K_2O	= 94	15.77 %	15.35 *	16.17 **	%
$3MoO_3$	= 432	72.48 „	71.98	72.19	72.13 „
O	= 16	2.67 „	2.58	2.46	„
$3H_2O$	= 54	9.06 „	8.96	9.29	„
			99.98 %		

* Als K_2SO_4 . ** Als KCl nach PÉCHARD's Methode.

Bei den drei beschriebenen Salzen fällt zunächst auf, daß in denselben das Verhältnis von Sauerstoff zu Molybdän durchaus kein konstantes ist, wie es doch sein müßte, wenn eine Übermolybdänsäure von einheitlicher Zusammensetzung existierte. Es beträgt dies Verhältnis nämlich in

NH_4 -Salz I	1 : 1.
„ „ II	2 : 7.
K-Salz	1 : 3.

Wäre PÉCHARD's angebliche Permolybdänsäure in den Salzen enthalten, so müßte das Sauerstoffverhältnis stets 1:2 sein, was aber in keinem Falle zutrifft. Es fragt sich nun, welche Konstitution den beschriebenen Körpern zukommt.

Zunächst neigten wir zur Anschauung BÄRWALD's, daß in den Körpern einfach Wasserstoffsuperoxyd als solches enthalten sei, und zwar in einer Form wie Krystallwasser in Salzen. Es spricht vieles zu Gunsten einer solchen Annahme; vor allen Dingen zeigen die Salze in wässriger Lösung sämtliche Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds, allerdings in mehr oder weniger abgeschwächtem Maße. Wir haben beispielsweise folgendes beobachtet:

1. Die Reaktion mit $KMnO_4$ ist bereits oben beschrieben worden.

2. Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht die bekannte Blaufärbung durch Überchromsäure, durch Äther extrahier-

bar; dann sehr bald Reduktion zu Chromisalz. Am besten gelingt der Versuch beim Erwärmen der Lösungen.

3. Die bekannte Reaktion auf H_2O_2 mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumdichromat, Anilin und Oxalsäure (rotviolette Färbung) geben auch die beschriebenen Salze, allerdings erst beim Erwärmen.

4. Außerordentlich empfindlich sind die Salze gegen Alkalien. Man braucht nur einen Tropfen Kalilauge, Ammoniak oder dergleichen zuzufügen, um sofortige Entfärbung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung herbeizuführen. Auch dieses Verhalten erinnert an das Wasserstoffsuperoxyd.

Gegen die Annahme von H_2O_2 in Krystallwasserform dagegen spricht die gelbe Farbe der Lösungen, welche beweist, daß auch in Lösung der Sauerstoff an Molybdänsäure gebunden ist; den Beweis dafür lieferte folgender von uns angestellter Versuch:

Eine feingepulverte Portion des Salzes $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde auf Thon über Phosphorpentoxyd im Exsiccator im Vakuum drei Wochen lang aufbewahrt und nach Ablauf dieser Zeit analysiert. Es stellte sich heraus, daß vor allem das Verhältnis von O:Mo konstant geblieben war; der Körper enthielt 8.54% O und 75.45% MoO_3 . Dagegen war Ammoniak und Wasser fortgegangen; der H_2O -Gehalt war zurückgegangen auf 4.68%, was nicht hinreicht, um das Vorhandensein des Sauerstoffes in Form von H_2O_2 zu erklären.

Die einzige Annahme, welche die Zusammensetzung und die Reaktionen in genügender Weise erklärt, ist die, daß in der Molybdänsäure Sauerstoffatome einfach ersetzt werden durch labile Sauerstoffdoppelatome, wie man durch folgendes Schema ausdrücken könnte:

Analog verläuft die Einwirkung bei den Salzen, und es ist interessant, daß, soweit die Beobachtungen gehen, immer die Zusammensetzung der sauerstoffreichen Salze analog ist derjenigen der gewöhnlichen Molybdate. Das $\frac{7}{3}$ -fach saure Ammonmolybdat ist das beständigste; in den beiden Permolybdaten ist das Verhältnis NH_4 :Mo dasselbe geblieben; ähnlich ist es beim Kalium, Verhältnis 1:3. Für die Konstitution der drei Ammoniums Salze könnte man

folgende Schemata sich denken, die das, was wir meinen, deutlich machen:

1. Gewöhnliches Molybdat:

2. Rotes Permolybdat:

3. Gelbes Permolybdat:

Es erklärt sich mit Hilfe dieser Annahme auch am besten der Wechsel des Verhältnisses zwischen Molybdän und Sauerstoff.

Von sonstigen Reaktionen der beschriebenen Salze seien folgende erwähnt:

Die Temperaturen, bei denen sich die Körper vollkommen zersetzen und entfärben, sind folgende:

Verhalten gegen Natriumphosphat. In verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen entsteht keine Fällung, das sauerstoffreichste Ammonsalz giebt auch in konz. saurer Lösung keine Reaktion; das sauerstoffärmere dagegen wohl, und zwar entsteht um so mehr Phosphomolybdat, je konzentrierter die Lösung ist. In zwei Versuchen wurde 31.65% und 39.91% der Molybdänsäure im Niederschlag gefunden. Der gesamte Sauerstoff befand sich immer im Filtrat, wie durch Titration mit Permanganat festgestellt werden konnte.

Daraus folgt, daß, wenn in die Molybdänsäure die O—O-Gruppe für O eintritt, die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Säuren mit Phosphorsäure verloren geht.

Die Elektrolyse einer wässrigen Lösung des roten Ammonsalzes

ergab folgendes: An der Anode lebhaftere Sauerstoffentwicklung; an der Kathode Entwicklung von Wasserstoff, Reduktion der gelben Lösung unter Entfärbung und schließlich Abscheidung niederer Oxyde des Molybdäns.

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, daß die Resultate obiger Arbeit in Einklang stehen mit den Ergebnissen einer Untersuchung von A. PICCINI über Fluooxypermolybdate.¹ Die Fluooxymolybdate nämlich nehmen beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unter Gelbfärbung Sauerstoff auf und zwar auf je ein Atom Molybdän ein Atom Sauerstoff. Dies spricht, wie man sieht, für unsere, und gegen PÉCHARD's Anschauung.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf andere Molybdate, sowie auf Wolframate zu studieren.

¹ *Z. anorg. Chem.* (1892) **1**, 52.

München, Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1898.