Zur Kenntnis des sogenannten Molybdändichlorids.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und FRANZ KOHN.

(VIII. Mitteilung: Über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.)¹

BLOMSTRAND² beschreibt in seinen ausführlichen Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns ein Chlorid bzw. Bromid, das auf jedes Atom Molybdän zwei Atome Halogen im Molekül enthält. Das eigentümliche Verhalten dieser Stoffe, die durch Erhitzen der entsprechenden Trihalogenide im Kohlensäurestrom und dabei eintretender Zerlegung derselben in die vorliegenden Verbindungen und Tetrahalogenide dargestellt werden, ihre große Beständigkeit gegen Oxydationsmittel wie Salpetersäure und Königswasser, die anormalen Reaktionen eines Teiles des in ihnen enthaltenen Halogens veranlassen ihn, die Bruttoformel zu verdreifachen und sie mit der Formel $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ bzw. $[\text{Mo}_3\text{Br}_4]\text{Br}_2$ als Chlorid bzw. Bromid komplexer zweiwertiger Kationen aufzufassen. BLOMSTRAND stellte zahlreiche Salze, Doppelsalze und Hydrate dieser Verbindungen her, die diese Annahme zwar bestätigten, jedoch zum Teil analytisch nicht einwandsfrei untersucht sind, wie weiter unten nachgewiesen werden wird. Ein Schüler BLOMSTRANDS A. ATTERBERG³ beschrieb dann bald darauf in einer nicht mehr zugänglichen Dissertation⁴ zahlreiche Salze des bromhaltigen Kations. Wenig später untersuchten dann P. LIECHTI und B. KEMPE⁵ die wasserfreie Chlorverbindung und ein daraus entstehendes Hydrat und bekamen für letzteres Werte, die von den Resultaten BLOMSTRANDS etwas abweichen. Endlich haben sich W. MUTHMANN und W. NAGEL⁶ mit diesen Verbindungen beschäftigt und besonders durch ebullioskopische

¹ VII. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* 65, 166.

² *Journ. prakt. Chem.* 71, 449; 77, 88; 82, 433.

³ *Jahresberichte* 1872, 260.

⁴ Upsala.

⁵ *Lieb. Ann.* 169 (1873), 354.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 2009.

Molekulargewichtsbestimmungen des wasserfreien Chlorids in absolutem Alkohol die trimolekulare Formel BLOMSTRANDS experimentell bestätigt.

Zur Darstellung des wasserfreien Chlorids wurde bei den vorliegenden Versuchen metallisches Molybdän verwandt, das nach dem aluminothermischen Verfahren gewonnen wurde.¹ Es gelang trotz zahlreicher Versuche bisher nicht das schon von BLOMSTRAND angegebene und von den anderen Bearbeitern dieses Gegenstandes angewandte Darstellungsverfahren für das Chlorid, das besonders in bezug auf die Ausbeute sehr wenig befriedigt, wesentlich zu verbessern. Zur Erhitzung der Chloride wurde ein elektrischer Drahtwiderstandsofen verwendet, der eine gleichmäßigere Temperaturregulierung gestattete als die Gasverbrennungsöfen.

Das wasserfreie gelbe Molybdändichlorid ist außerordentlich schwer rein zu erhalten; es enthält meist andere Molybdänchloride beigemengt, die nur durch Behandlung mit mäßig verdünnter Salpetersäure oder auf mechanischem Wege getrennt werden können. Es löst sich in konzentrierter Salzsäure leicht auf: mit tiefgelber Farbe, wenn es rein ist, mit blaugrüner wenn andere Chloride beigemengt sind, und aus dieser Lösung erhält man beim Einengen auf dem Wasserbade tiefgelbe Krystallnadeln, die BLOMSTRAND allerdings nur auf Grund einer Molybdän- und einer Trockenrückstandsbestimmung als ein Hydrat $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ansprach.

Von dieser Verbindung wurden größere Mengen dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Chlorwasserstoffsäure 1.12 gereinigt.

Die sorgfältigen Analysen dieser Verbindung führten nun zu Resultaten, die mit der von BLOMSTRAND angenommenen Formel nicht in Einklang zu bringen waren. Sie wurden auf verschiedenen Wegen gewonnen. Die abgewogene Substanz wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, das Molybdän durch Zusatz von etwas Ammoniumpersulfat oxydiert, die Lösung mit Schwefelammonium digeriert und durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Molybdänsulfid gefällt, das als Molybdäntrioxyd zur Wägung gebracht wurde. Im Filtrate wurde das Chlor bestimmt. Bei anderen Bestimmungen wurde die Substanz im Wasserstoffstrome erhitzt, der entweichende Chlorwasserstoff in Ammoniak absorbiert und als Silberchlorid bestimmt und das zurückbleibende

---

¹ A. ROSENHEIM und H. BRAUN, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 311.

metallische Molybdän gewogen. Die zahlreichen Bestimmungen ergaben übereinstimmend die Formel:

Mo:	47.80	47.69	47.70	47.76	47.53 %		
Cl:	40.54	40.81	40.79	40.27	40.60	40.03	39.98 %
Berechnet:				Gefunden im Mittel:			
Mo	47.28				47.69 %		
Cl	40.73				40.43		
H ₂ O	11.99				11.88		

Nach diesem Resultat unterscheidet sich die Formel der Substanz von der Annahme BLOMSTRANDS durch den Ersatz zweier Mol. H₂O durch 1 Mol. HCl, was infolge der annähernden Gleichheit der Molekulargewichte [(H₂O)₂ = 36; HCl = 36.5] bei den von BLOMSTRAND ausgeführten Bestimmungen des Molybdängehaltes und Trockenrückstandes nicht zutage treten konnte.

Dafs die Verbindung tatsächlich Chlorwasserstoff gebunden enthält, geht daraus hervor, dafs sie im geschlossenen Gefäfse in einer Chlorwasserstoffatmosphäre absolut haltbar ist, an der Luft unter Annahme einer grünlichen Färbung Salzsäure schnell abgibt, dann aber beim Überleiten von gasförmiger Salzsäure die ursprüngliche tiefgelbe Farbe wieder annimmt. LIECHTI und KEMPE hatten schon beobachtet,¹ dafs „den Krystallen etwas Salzsäure hartnäckig anhaftet“ und hatten dadurch, dafs sie diese Beobachtung nicht genügend berücksichtigten, schwankende Analysenwerte erhalten, welche die sichere Aufstellung einer Formel nicht zuliefen.

Um zur weiteren Aufklärung dieser komplizierten Bruttoformel die Wertigkeit des Molybdäns in dieser Verbindung zu ermitteln, wurden gewogene Mengen der Substanz mit ammoniakalischer Silberlösung digeriert, wobei unter Abscheidung äquivalenter Mengen metallischen Silbers das Molybdän zu sechswertigem Molybdän oxydiert wird.

0.5123 g Substanz ergaben auf diese Weise 1.0598 g Ag
 0.5548 g „ „ „ „ „ 1.1518 g Ag.

Aus diesen Bestimmungen folgt, dafs

- I. 1 Mol. Mo₃Cl₆HCl.4H₂O (Molgew. = 609.5) 11.7 Atome Ag
- II. 1 „ Mo₃Cl₆HCl.4H₂O 11.9 „ Ag

reduzieren. Die drei im Mol. der Verbindung enthaltenen Mo-

¹ Lieb. Ann. 169, 358.

lybdänatome nehmen beim Übergang in sechswertiges Molybdän 12 Valenzen auf und mithin liegt, der bisher experimentell noch nicht bewiesenen Annahme BLOMSTRANDS entsprechend, eine Verbindung des zweiwertigen Molybdäns vor.

Wurden weiterhin gewogene Mengen der Substanz im Chlorwasserstoffstrome, um eine Zersetzung in Oxychloride möglichst zu vermeiden, erwärmt, so trat schon bei 100° Gewichtskonstanz ein, und weiteres Erhitzen bis 130° brachte keine weitere Veränderung hervor, als daß die Substanz sich dabei etwas dunkler färbte, während sie beim Abkühlen aber die hellgelbe Farbe wieder annahm. Es zeigte sich, daß das angelagerte Mol. Chlorwasserstoffsäure und 3 Mol. Wasser abgespalten wurden, während 1 Mol. Wasser fest gebunden blieb.

Trockenverlust berechnet für $\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$: 14.81 %
 „ gefunden bei 100—130°: 14.84 14.71 14.97 %

Die Analysen des Trockenrückstandes bestätigten diese Ergebnisse, denn derselbe entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel

	Berechnet:		Gefunden:
Mo	55.52	56.44	55.88
Cl	41.02	40.90	41.10 41.30 %
H ₂ O	3.46		2.74 %

Wird die Verbindung längere Zeit über 130° auf ca. 200° erhitzt, so tritt teilweise Zersetzung ein, sie verliert auch das letzte Mol. Wasser. (Trockenverlust: 18.84 %; berechnet für $\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$: 17.81 %.) Beim Glühen wird die Substanz vollständig zersetzt.

Nach diesen Ergebnissen müßte man der Verbindung die Konstitutionsformel

zuerteilen, wenn nicht BLOMSTRAND nachgewiesen hätte, daß der hier ein „Kern“ enthaltene Bestandteil Mo_3Cl_6 seinerseits noch zwei ionisierbare Chloratome enthielt. Tatsächlich bestätigte sich diese Beobachtung auch für die vorliegende Verbindung, wenn man wie BLOMSTRAND verfuhr. Die Substanz wurde in Kalilauge gelöst, die klare Lösung mit Essigsäure versetzt und der ausfallende gelbweiße Niederschlag abfiltriert. Eine Chlorbestimmung im Filtrat zeigte, daß von den sieben Chloratomen der Verbindung Mo_3Cl_6 .

$\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tatsächlich drei gefällt waren und mithin der gelbweisse Niederschlag die Formel $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ haben mußte.

Berechnet Cl_3 aus $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 17.46 %.

Gefunden: 17.96 %.

Diese Methode zur Bestimmung der ionisierbaren Chloratome ist jedoch etwas gewaltsam. Die Verbindung $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ löst sich mit gelber Farbe klar in kaltem Wasser; nach wenigen Minuten jedoch scheidet sich aus dieser Lösung ein feinpulveriger gelber Niederschlag ab, der allerdings erst durch längeres Erwärmen der Lösung vollständig zur Abscheidung gebracht wird. Im Filtrate einer solchen Fällung, die durch mehrstündiges Erhitzen herbeigeführt war, ergab eine Chlorbestimmung eine wesentlich geringere Menge dissoziierten Chlors.

Berechnet HCl aus $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 5.82 %.

Gefunden: 9.01 %.

Hiernach erscheint es sehr wahrscheinlich, daß ursprünglich durch Wasser nur das Mol. Chlorwasserstoff abgespalten wird und daß folglich die obige Konstitutionsformel den experimentellen Beobachtungen entspricht. Über die Konstitution des Kerns: $[\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ läßt sich vorläufig nichts sagen.

BLOMSTRAND hat eine Reihe von Verbindungen des Molybdändichlorids mit Alkalihalogeniden beschrieben, denen er auf Grund seiner analytischen Resultate die allgemeine Formel $\text{M}'_2\text{Mo}_3\text{R}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) zuerteilt. Allerdings hat er nirgends vollständige Analysen, sondern überall nur einige Einzelbestimmungen ausgeführt.

Wurde eine konzentrierte Lösung der Verbindung $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Salzsäure 1.12 mit Ammoniak versetzt, so daß die Lösung noch stark sauer blieb, so schied sich beim Stehen ein Gemisch feiner gelber Nadeln mit Ammoniumchlorid aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Salzsäure wurde die Verbindung nach Möglichkeit von Chlorammonium getrennt. Die Analysenwerte, die mit vier verschiedenen Darstellungen erhalten wurden, ließen die sichere Aufstellung einer Formel nicht zu.

Gefunden:

NH_4	5.60	5.51	5.11 %	
Mo	50.94	50.34	50.91	51.96 %
Cl	43.98	43.65	44.28	42.38
H_2O	BLOMSTRAND findet Cl: 44.37 %			

Berechnet auf				
	$(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{NH}_3$	$(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{Cl}_7$	$(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ BLOMSTRAND
NH_4 :	3.15 %	6.30 %	3.25 %	5.58 %
Mo:	50.35	50.35	51.98	44.75
Cl:	43.35	43.35	44.77	44.07
H_2O :	3.15	—	—	5.60

Die gefundenen Werte stimmen am besten auf die Formel $(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{Cl}_7(\text{NH}_3)$, die jedoch nach der Darstellung der Substanz aus saurer Lösung wenig wahrscheinlich erscheint; sie stimmen nicht auf die nach der Bildungsweise wahrscheinlichsten Formeln $(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{Cl}_7$, da der Ammoniakgehalt stets beinahe doppelt zu hoch gefunden wurde.

Auf die Formel BLOMSTRANDS endlich $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stimmen die gefundenen Werte für Molybdän ganz und gar nicht. Diese wurden gewonnen, indem Molybdänsulfid zur Abscheidung gebracht und als Molybdäntrioxyd gewogen wurde und in anderen Fällen, indem die Verbindung im Wasserstoffstrome geglüht und das verbleibende metallische Molybdän gewogen wurde. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen befriedigend überein. Die Frage nach der Zusammensetzung dieses Stoffes muß daher vertagt werden bis noch andere analoge Verbindungen mit anorganischen Halogeniden untersucht sind.

Wurde eine Lösung von $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in alkoholische Chlorwasserstoffsäure mit einer alkoholischen Lösung von Pyridiniumchlorid versetzt, so krystallisierte in tiefgelben Nadeln ein reines Pyridiniumdoppelsalz in fast quantitativer Ausbeute aus. Die Analyse dieser mehrfach dargestellten Verbindung führte zu der Formel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{HMoCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder wenn man dieselbe entsprechend den übrigen Verbindungen des „Dichlorids“ verdreifacht:

	Gefunden:	Berechnet:				
N	4.66	5.07	5.15	4.68	4.30 %	
Mo	32.03	32.19	32.08	31.65	31.66	32.31 %
Cl	35.45	35.15	36.39	35.56	35.56 %	

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 26. November 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1909.