

474. F. Mauro und R. Panebiauco: Ueber Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns.

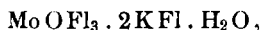
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekannt, dass das Molybdän sich mit anderen Elementen zu den Combinationstypen MoX_6 , MoX_5 , MoX_4 , MoX_3 , MoX_2 und MoX_6nA vereinigen kann. Die Verbindungen vom Typus MoX_6 und MoX_6nA sind schon wiederholt Gegenstand eingehender Studien gewesen, hingegen wurden die anderen bis jetzt nur wenig untersucht.

In der Absicht, die Beziehungen festzustellen, welche zwischen dem Molybdän, der Gruppe des Niobiums (Vanadium, Niobium und Tantal), des Titans (Zirconium, Titan und Zinn) und dem Chrom bestehen, haben wir das Studium der Verbindungen MoX_5 , MoX_4 , MoX_3 , MoX_2 unternommen und vorläufig namentlich jener, welche als Verbindungen der Fluormetalle mit den Fluorderivaten des Molybdäns betrachtet werden können. Da diese Untersuchungen, der vielen Schwierigkeiten halber, die sie bieten, eine längere Zeit beanspruchen werden, so möchten wir uns durch diese kurze Mittheilung dieses Untersuchungsgebiet vor fremden Eingriffen sichern.

Wenn man das Pentachlormolybdän in einer concentrirten Lösung von Kaliumfluorhydrat löst, so erhält man eine in grünblauen Blättern krystallisirende Verbindung, welche auch noch leichter durch Lösen des Molybdändioxydhydrats in einer siedenden, concentrirten Fluorwasserstofffluorkaliumlösung, bereitet werden kann. Im letztgenannten Falle erhält man ausser der grünblauen Verbindung, welche sich in der Kälte krystallinisch abscheidet, noch eine Sesquioxydverbindung, die man aus dem purpurfarbenen Filtrate durch Einengung erhalten kann. Der grünblaue Körper bildet sehr feine, perlmutterglänzende Blätter, welche, mit Ausnahme der Farbe und des Krystallsystems, die Krystalle sind rhombisch, durchaus dem Nioboxyfluorkalium, dem Molybdänoxyfluorkalium, dem Wolframoxyfluorkalium und dem Titanfluorkalium ähnlich erscheinen. Die neue Verbindung löst sich in Säuren mit einer der Kupfersulfatlösung ähnlichen Farbe; ihre wässrige Lösung ist rothbraun, enthält aber nicht mehr dieselbe Substanz. Sie wirkt auf Kaliumpermanganat und auf eine ammoniakalische Silberlösung reducirend ein. Mit Ammoniak erhält man einen Niederschlag von Molybdänbioxyd, während die Lösung Molybdänsäure enthält. Unsere Analysen führen zu der Formel:



welche jener des Nioboxyfluoridkaliums:



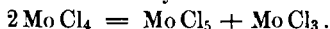
vollkommen entspricht.

Wenn man die beschriebene Verbindung in Fluorwasserstoffsäure löst, so erhält man himmelblaue, dünne Kryställchen, welche meistens zu kleinen, kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Die Lösungen dieses Salzes haben auch reducirende Wirkungen; beim Lösen desselben in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhält man wieder die ursprüngliche Substanz.

Wird das Molybdändioxydhydrat in eine heisse, aber verdünnte Lösung von Fluorwasserstofffluorkalium eingetragen, so erhält man eine rothbraune Lösung, welche beim Erkalten ein röthliches Pulver absetzt, welches in Wasser gelöst, nach längerem Stehen rothbraune Krytalle liefert. Die auf diese Art erhaltene Menge dieser Verbindung war so gering, dass wir sie nicht genauer untersuchen konnten, nur soviel können wir sagen, dass dieselbe dem Typus MoX_4nA angehören muss.

Wenn man anstatt des Fluorwasserstofffluorkalium das Fluorwasserstofffluorammonium in heisser, sehr concentrirter Lösung anwendet, so erhält man beim Stehen prachtvolle, rothbraune, stark glänzende Krystalle, welche ihrer Zusammensetzung nach der Form MoX_4nA entsprechen müssen. Dieselben können auch durch Behandlung des Molybdänpentachlorids mit Ammoniumfluorhydrat erhalten werden. Beim Lösen dieses Körpers in concentrirter Fluorwasserstoffsäure erhält man eine himmelblaue Flüssigkeit, aus welcher grünblaue Krystalle, die der ersten, und nadelförmige Krystalle, die der zweiten der oben beschriebenen Kaliumverbindungen ähnlich erscheinen.

Wie schon früher gesagt wurde, erhält man durch Behandlung des Molybdändioxydhydrats mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstofffluorkalium eine in grünblauen Blättern krystallisirende Verbindung und eine purpurfarbene Flüssigkeit, aus welcher nach langem Stehen sich violette Schüppchen absetzen, die in ihrer Farbe an den Chromalaun erinnern. In diesem Falle geschieht etwas Aehnliches, wie beim Erhitzen des Molybdäntetrachlorids:



Die Lösungen dieser violetten Verbindung geben beim langsamen Zusetzen von Ammoniak einen Niederschlag von einem Oxydhydrat, sie bleiben hingegen vollkommen klar, wenn man Ammoniak im Ueberschuss zusetzt. Beim Vertreiben der Fluorwasserstoffsäure mit Schwefelsäure behalten die Lösungen durch lange Zeit hindurch ihre Färbung bei. Diese Beständigkeit und das beschriebene Verhalten gegen Ammoniak lassen uns diese Verbindung in besonderer Weise der Beachtung Werth erscheinen.

Die Resultate, die wir beim Molybdän erhalten haben, haben uns angeregt, ähnliche Versuche mit dem Wolfram zu unternehmen, über welche wir demnächst in einer ausführlichen Abhandlung berichten werden.

Die vorliegende Mittheilung wurde in den *Transunti dell'Accademia dei Lincei* (2. April 1882) abgedruckt und ist am 20. Mai 1882 in der *Gazzetta Chimica* erschienen.

Wir können heute Folgendes über jene Untersuchungen über das Wolfram mittheilen, die wir uns damals vorbehalten hatten.

Zur Reduktion der Wolframsäure oder der wolframsauren Salze haben wir Fluorwasserstoffsäure und Zink oder Cadmium angewendet. Man erhält auf diese Art eine schön violettgefärbte Lösung, die bei Behandlung mit Ammoniak Wolframdioxyd liefert. Die Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Kaliumpermanganat und diese Reaktion kann zur volumetrischen Bestimmung der Wolframsäure verwendet werden, so dass wir jetzt damit beschäftigt sind, die Bedingungen herauszufinden, unter welchen die analytischen Resultate am genauesten ausfallen.

Reducirt man wolframsaures Ammon, erhalten durch freiwillige Verdunstung einer Lösung von Wolframsäure in überschüssigem Ammoniak, mit Zinn und Fluorwasserstoffsäure, so erhält man eine stark gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach langer Zeit gelbe, metallglänzende Krystalle ausscheiden, welche an Wöhler's Natriumwolframbronze lebhaft erinnern. Diese Krystalle verlieren beim Aufbewahren nach einiger Zeit ihren metallischen Glanz und nehmen eine blaue Färbung an. Ihre Zusammensetzung konnte bis jetzt nicht mit Zuverlässigkeit ermittelt werden, wegen der Schwierigkeiten, die in der Reindarstellung und bei der Analyse derselben zu überwinden sind.

Wir haben uns nur deshalb entschlossen, die vorliegende, unvollständige Mittheilung über das Wolfram zu veröffentlichen, weil in einer Mittheilung¹⁾ des Hrn. Frhr. v. d. Pfordten dieser die Absicht äussert, sich mit dem Studium der niederen Oxydationsstufen des Wolframs und des Molybdäns beschäftigen zu wollen, da Hr. Clemens Zimmermann ihm diese Untersuchungen, die er sich gelegentlich seiner Arbeiten über das Uran²⁾ vorbehalten, abgetreten habe. Wir möchten uns hierdurch das unbehinderte Studium der Fluoride und der daraus sich ableitenden Oxyde der niederen Oxydationsstufen des Wolframs sichern, um die Beziehungen, welche zwischen den Elementen der VI. Gruppe des Mendelejeff'schen Systems und den Elementen der anderen benachbarten Gruppen bestehen, genauer zu durchforschen; umsomehr, als wir diese Absicht schon oft in den letzten zwei Jahren in unseren Arbeiten hervorzuheben Gelegenheit hatten.³⁾

Roma, Istituto Chimico.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1925 (Heft 13).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 314 (Juli 1882).

³⁾ Mauro e Panebiauco: »Biossido di Molibdeno«. Gazz. chim. ital. XI, 501. — Mauro e Danesi: »Nuovo Metodo per la valutazione volumetrica del Molibdeno«. Gazz. chim. ital. XI, 286. Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 507.