

383. Gerhard Krüss: Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Das Molybdän soll nach Berzelius ausser den eingehend untersuchten Sulfiden, MoS_2 und MoS_3 , eine weitere Schwefelverbindung, das sogenannte »Ueberschwefelmolybdän« ($\text{Molybdäntetrasulfid}$, MoS_4) bilden, dessen Existenzfähigkeit jedoch nach der von dem oben genannten Forscher ausgeführten Analyse höchst unsicher war. Sollte sich wirklich ein Atom Molybdän mit vier Atomen Schwefel verbinden können, so würde die höchste Werthigkeit des Molybdäns gleich acht anzunehmen und hierdurch ein neuer Beweis für die Analogie der Verbindungen des Molybdäns mit denen des Urans geliefert sein, welcher letzteres nach den Untersuchungen von Fairley ¹⁾ ein Tetroxyd, UO_4 , zu bilden im Stande ist.

Um die theoretisch wichtige Frage der höchsten Werthigkeit des Molybdäns zu entscheiden, nahm ich auf die gütige Veranlassung des Hrn. Clemens Zimmermann die Untersuchung des »übergeschwefelten Molybdäns« wieder auf, und sei es mir gestattet, kurz die Resultate derselben mitzuthellen, sowie eine Uebersicht über eine Anzahl neuer Oxysulfo-, sowie Sulfo-Verbindungen des Molybdäns zu geben, während ich eine ausführliche Abhandlung an anderer Stelle bringen werde.

Bei den Analysen der im Folgenden zu beschreibenden Molybdänverbindungen bediente ich mich nachstehender Methoden.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Kalium und Natrium wurden als Sulfate gewogen; die Sulfomolybdate wurden zu diesem Zwecke direkt durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, während die Lösungen der Oxysulfomolybdate durch Schwefelwasserstoff zuerst in solche der Sulfomolybdate übergeführt werden mussten. Das Ammoniak wurde nach Destillation mit Natronlauge titrimetrisch mittelst $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{10}$ Normallösungen, das Molybdän durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt. Der Schwefel wurde nach Oxydation der Substanz durch Bromwasser bei Gegenwart von freiem Alkali als schwefelsaures Baryum gefällt und gewogen.

Sollte Wasser neben Ammoniak bestimmt werden, so wurde die Substanz mit Bleichromat nach Art der Elementaranalyse gegläht.

¹⁾ Journ. of the chem. Soc. of London XXXI, 127.

Das entweichende Wasser besteht aus demjenigen, welches als solches in der Substanz enthalten ist, und aus dem, welches durch Oxydation des Ammoniak gebildet wird. Da Letzteres durch Destillation gesondert bestimmt war, so konnte die ihm entsprechende Menge Wasser in Abzug gebracht werden; die Differenz ergab dann den Wassergehalt der Substanz.

I. Oxysulfomolybdate.

Diese Verbindungen sind als Zwischenstufen zwischen den molybdänsauren Salzen und den Sulfomolybdaten zu betrachten, weshalb sie unter dem Namen »Oxysulfomolybdate« zusammengefasst werden können.

A. Normale Orthooxysulfomolybdate.

H. Debray¹⁾ theilte im Jahre 1858 mit, dass er »beim Vermischen kalter concentrirter Lösungen von Ammoniumsulfhydrat und molybdänsaurem Ammonium goldgelbe Nadeln erhalten habe, welche Molybdänsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu enthalten scheinen«. Eine nähere Aufklärung dieser Reaktion folgte nicht. 1859 beschreibt L. Bodenstab²⁾ kleine, hochrothe Krystalle, welche er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark mit Ammoniak übersättigte Lösung von unreiner Molybdänsäure in verdünnter Salzsäure erhielt. Die Lösung derselben gekocht, setzte beim Erkalten ein rothgelbes, krystallinisches Pulver ab, welches er, wie es scheint, mit den zuerst erhaltenen Krystallen für identisch hielt, und für welches er nach den Ergebnissen einer einzigen Analyse die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ aufstellte. Ein zweites Mal konnte er diese Krystalle nicht erhalten. Die mit dem Bodenstab'schen gelben Pulver identischen gelben Nadeln Debray's können unter folgenden Bedingungen jederzeit rein erhalten werden.

1. Ammoniumorthooxysulfomolybdat.

5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 15 ccm Wasser gelöst und 25 ccm Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.96 zugesetzt; hierauf wird in die Flüssigkeit, welche auf circa 6° abgekühlt werden muss, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 bis 20 Minuten fallen schöne, goldgelbe Nadeln in grosser Menge nieder. Dieselben werden mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, und Letzterer durch Trocknen im Vacuum wieder entfernt.

¹⁾ Compt. rend. 46, 1102.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 78, 186 (1859).

Die Analysen verschiedener gesondert dargestellter Proben ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet für	
						$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{OH})_2\text{S}_2$
Mo . .	42.39	42.03	42.19	41.90	42.13	42.11	41.74 pCt.
S . . .	28.03	28.01	27.84	27.93	27.95	28.07	27.83 »
NH ₄ .	15.56	15.73	15.68	15.76	15.68	15.78	15.65 »
O . .	14.02	14.23	14.29	14.41	14.24	14.04	14.78 »

1 Molekül $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ bildet bei der Oxydation mit Bleichromat 4 Moleküle Wasser, 1 Molekül $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{OH})_2\text{S}_2$ 5 Moleküle Wasser.

	Gefunden		Mittel	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ entsprechen	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{OH})_2\text{S}_2$ entsprechen
	I.	II.			
H ₂ O	31.64	31.50	31.57	31.58	39.13 pCt.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass den goldgelben Krystallen Debray's die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ zukommt.

2. Kaliumorthooxysulfomolybdat.

Dasselbe wird analog dem Ammoniumorthooxysulfomolybdat erhalten und krystallisiert in rötlich gelben Nadeln. Dieselben sind in Wasser und verdünnten Lösungen von Kaliumsulfhydrat sehr leicht löslich, weshalb die Ausbeute eine so geringe war, dass nur für eine Molybdänbestimmung Material beschafft werden konnte.

	Gefunden	Berechnet für $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{S}_2$
Mo	35.11	35.53 pCt.

B. Primäre Pyrooxysulfomolybdate.

Ausser den krystallisierten Orthooxysulfomolybdaten giebt es noch eine Anzahl amorpher Verbindungen, in denen das Molybdän ebenfalls als Oxysulfid auftritt. Man erhält dieselben durch Einwirkung der Sulfhydrate auf die entsprechenden Sauerstoffsalze des Molybdäns.

1. Primäres Ammoniumpyrooxysulfomolybdat.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Ammonium — $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ — bei circa 90° unter Schütteln tropfenweise mit Ammoniumsulfhydrat, so bildet sich nach einiger

Zeit ein fein vertheilter, rothgelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorammonium beim Erkalten der Flüssigkeit sich zu Flocken zusammenballt. Derselbe wurde mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen. Die Analysen verschiedener, gesondert erhaltener Substanzen, bei 40ⁿ getrocknet, zeigten, dass ein Körper von constanter Zusammensetzung vorlag. Bei Zutritt der Luft erhitzt, zersetzt sich die Substanz, weshalb das Trocknen bei verschiedenen Temperaturen wie 100^o, 110^o, 140^o, 240^o im Stickstoffstrom vorgenommen wurde. Die Analysen ergaben, dass das amorphe Ammoniumoxysulfomolybdat während des Trocknens in einem indifferenten Gas bei Temperaturen bis zu 100^o nur Wasser abgibt; bei 105^o—110^o beginnt dasselbe unter Verlust von Schwefelverbindungen des Ammoniums sich zu zersetzen, indem zugleich Spuren von Wasser fortgehen.

Analysen der bei 100^o getrockneten Substanzen:

	Mo	S	NH ₄	H ₂ O	O
I	51.67	25.80	4.73	2.79	15.01 pCt.
II	51.61	26.07	4.83	2.59	14.90 »
Mittel	51.64	25.93	4.78	2.69	14.96 »
Für Mo ₂ O ₄ S ₃ NH ₄ H } Berechnet	51.75	25.87	4.86	2.41	15.11 »

Dieser Verbindung kommt also die Formel Mo₂O₄S₃NH₄H zu; sie bildet das erste Beispiel eines primären Oxysulfosalzes. Die ihr entsprechende Oxysulfomolybdänsäure, H₂Mo₂O₄S₃, steht zu der Säure, welche den krystallisirten Oxysulfomolybdaten zu Grunde liegt, im Verhältniss einer Pyro- zur Ortho-Säure. Denn



2. Primäres Natriumpyrooxysulfomolybdat.

Dasselbe wurde durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Natrium, Na₆Mo₇O₂₄ + 22H₂O, in der Wärme erhalten. Feucht bildet es ein hellgelbes amorphes Pulver, in welcher Form es auch durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf Ammoniumpyrooxysulfomolybdat erhalten werden kann; in trockenem Zustande hat es fast dieselbe rothbraune Farbe wie die Ammoniumverbindung, ist jedoch in Wasser viel leichter löslich als diese.

Analysen des bei 100° im Stickstoffstrom getrockneten Natriumpyrooxysulfomolybdats:

	Mo	S	Na	H ₂ O	O
I	50.84	25.42	6.04	2.30	15.40 pCt.
II	51.19	25.57			14.90 »
Mittel	51.02	25.50	6.04	2.30	15.14 »
Für Mo ₂ O ₄ S ₃ NaH } Berechnet	51.07	25.53	6.12	2.39	14.89 »

3. Primäres Kaliumpyrooxysulfomolybdät.

Die entsprechende Kaliumverbindung von citronengelber Farbe erhält man, wenn man eine concentrirte Lösung von K₂MoO₄ nahe der Siedetemperatur mit Kaliumsulfhydrat versetzt, oder das Ammoniumpyrooxysulfomolybdät mit verdünnter Kalilauge behandelt. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich.

Verbindungen anderer Basen mit der Pyrooxysulfomolybdänsäure sind ebenfalls existenzfähig und werden an anderer Stelle besprochen werden.

Ausser den soeben beschriebenen giebt es noch andere amorphe Oxysulfomolybdate, welche sich von den Pyrooxysulfomolybdaten besonders durch die Schwerlöslichkeit der Kalium- und Natriumsalze auszeichnen. Die genauere Untersuchung dieser Körper, sowie die Feststellung ihrer Zusammensetzung wird in einiger Zeit erfolgen.

II. Sulfomolybdate.

Die Sulfomolybdate sind ausführlicher nur von Berzelius in seiner Abhandlung »Ueber die Molybdänschwefelsalze« beschrieben worden¹⁾. Die in Wasser löslichen Verbindungen Na₂MoS₄, K₂MoS₄, (NH₄)₂MoS₄, erhält man nach ihm durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der betreffenden molybdänsauren Salze und Eindampfen der Flüssigkeiten. Die auf diese Weise erhaltenen theils schmierigen, theils pulverigen Produkte sind jedoch nicht rein, da sich die Sulfomolybdate beim Eindampfen theilweise — das Ammoniumsalz am stärksten — in MoS₃ resp. Verbindungen nach der Formel x MoS₃ · yR¹₂S (y > x) und unter Verlust von Schwefelwasserstoff in Oxysulfomolybdate zersetzen.

¹⁾ Pogg. Ann. LXXXIII, 261.

Eine andere Darstellungsmethode des Kaliumsulfomolybdates, welche darin besteht, dass 1 Theil K_2CO_3 mit 10 Theilen Schwefel und einem grossen Ueberschuss von gepulvertem, natürlichem Schwefelmolybdän erhitzt und der Auszug dieser Schmelze eingedampft wird, hat den gleichen Fehler der leichten Zersetzbarkeit der Sulfomolybdate beim Eindampfen.

A. Monosulfomolybdate.

Die in Wasser löslichen Sulfomolybdate $(NH_4)_2MoS_4$, K_2MoS_4 u. s. w., für welche ich im Gegensatze zu dem unten zu beschreibenden Disulfomolybdat den Namen Monosulfomolybdate vorschlagen möchte, werden rasch und in prächtigen Krystallen nach folgender Methode erhalten, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der Monosulfomolybdate in den entsprechenden Alkalisulhydraten gründet.

1. Ammoniummonosulfomolybdat.

5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.94 versetzt. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch sich dieselbe anfangs gelb, später tief roth färbt; nach einer halben Stunde fällt plötzlich eine reichliche Menge von zum Theil wohl ausgebildeten Krystallen nieder, welche den Analysen zufolge aus reinem Ammoniummonosulfomolybdat von der Zusammensetzung $(NH_4)_2MoS_4$ bestehen.

2. Kaliummonosulfomolybdat.

Dasselbe wird analog dem Ammoniumsalz durch Behandlung einer Lösung von 5 g Kaliummolybdat in 10 ccm Wasser, welche durch 50 ccm Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.44—1.48 alkalisch gemacht war, mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Die Analysen ergaben für dieses Kaliumsalz die Formel K_2MoS_4 .

B. Disulfomolybdate.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Kaliummolybdat, welche mit einer Kalilauge von höherem specifischem Gewicht als bei der Darstellung des Kaliummonosulfomolybdats angegeben wurde, übersättigt war, so erhält man je nach der Concentration ein Gemisch von K_2MoS_4 mit einem rothen, bisher unbekanntem Körper, beziehungsweise diesen allein.

Man stellt letzteren, welchen ich mit dem Namen

Kaliumdisulfomolybdat

bezeichnen möchte, auf folgende Weise rein dar: 5 g molybdänsaures Kalium werden in 10 ccm Wasser gelöst und 60 ccm Kalilauge vom

specifischen Gewicht 1.53—1.56 zugefügt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt nach einiger Zeit der grösste Theil des Molybdäns in Verbindung mit Kalium und Schwefel als ein röthlich orangegelbes, fein krystallisirtes Salz aus, welches nach den Analysen von vier gesondert dargestellten Proben die Zusammensetzung $K_6Mo_2S_9$ besitzt.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet für $K_6Mo_2S_9$
Mo	26.81	26.81	26.79	26.91	26.83	26.87 pCt.
S	40.28	40.36	40.24	40.15	40.26	40.30 »
K	33.21	33.06	33.30	33.10	33.17	32.83 »
	100.30	100.23	100.33	100.16	100.26	—

III. Molybdäntetrasulfid.

In seiner Abhandlung »Ueber die Molybdenschwefelsalze« beschreibt Berzelius ein »Ueberschwefelmolybdän« von rothbrauner Farbe, für welches er die Zusammensetzung MoS_4 vermuthet, wenn auch nachstehende Analyse desselben keinen Beweis für diese Annahme lieferte.

	Von Berzelius gefunden	Berechnet für MoS_4
Schwefel	55.93	57.14 pCt.
Molybdän	38.13	42.86 »
	94.06	—

Nach den von mir angestellten Versuchen ist in der That ein Molybdäntetrasulfid existenzfähig, welches man auf folgende Weise rein erhalten kann: 10 g Molybdänsäure werden mit 4.799 g reinen getrocknetem Kaliumcarbonat geschmolzen, bis kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und durch 50 ccm kochenden Wassers in Lösung gebracht, hierauf die Flüssigkeit bei ca. 12° mit Schwefelwasserstoff übersättigt und in einem Kolben langsam zum Sieden erhitzt und so lange schwach gekocht, bis sich ausser einem schwarzen Pulver auch Krystalle aus der Lösung ausscheiden. Letztere vermehren sich beim Erkalten der Flüssigkeit und werden mit dem amorphen Rückstand, welcher aus einem Gemisch von MoS_2 und MoS_3 besteht, abfiltrirt. Hierauf wird so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis aus dem Filtrat durch Salzsäure kein MoS_3 , sondern ein durchscheinend rothbrauner Nieder-

schlag gefällt wird. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle werden durch Behandlung mit heissem Wasser vom MoS_2 und MoS_3 getrennt, und aus ihrer Lösung nach dem Erkalten durch Salzsäure das zu untersuchende rothbraune Schwefelmolybdän als ein voluminöser Niederschlag gefällt. Dieser mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, zieht sich beim Trocknen zu schwärzlichen, spröden Klümpchen zusammen, welche zerrieben ein zimmtbraunes Pulver bilden. Bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft getrocknet oxydirt sich diese Schwefelverbindung zum Theil, während sie vollständig wasserfrei und ohne eine Veränderung zu erleiden durch Trocknen bei 140^0 im Schwefelwasserstoffstrom, bis zum constanten Gewicht, erhalten werden kann. Die Analysen von drei auf diese Weise gesondert dargestellten Proben des rothbraunen Schwefelmolybdäns ergaben folgende Resultate:

Die untersuchte Schwefelverbindung des Molybdäns ist also in der That reines Molybdäntetrasulfid, MoS_4 , mithin die höchste Werthigkeit des Molybdäns gleich acht anzunehmen.¹⁾

Auf einen Vergleich der oben beschriebenen Schwefelverbindungen des Molybdäns mit denen der anderen zur Chromgruppe gehörenden Elementen, insbesondere mit denen des Urans werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

384. Gerhard Krüss und S. Oeconomides: »Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspektren organischer Verbindungen«.

[Aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 10. August.)

Vor Kurzem theilte der Eine von uns²⁾ die Gründe der Erscheinung mit, dass das Absorptionsspektrum einer Lösung, die zwei- oder mehr gefärbte Substanzen enthält, nicht immer der Summe der Spektren, welche die Lösungen der Körper einzeln liefern, entspricht,

¹⁾ Eine analoge Untersuchung der Schwefelverbindungen des Wolframs beabsichtige ich in nächster Zeit ausführen zu lassen. Zimmermann.

²⁾ »G. Krüss: Ueber die Constitution von Lösungen«. Diese Berichte XV, 1243.