

419. Gerhard Krüss: Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns.

[II. Mittheilung.]

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

(Eingegangen am 1. August.)

Vor einiger Zeit berichtete ich an diesem Orte ¹⁾ in Kürze über eine Anzahl neuer Sulfomolybdate, sowie über das Molybdäntetrasulfid. Das Studium dieser Verbindungen wurde fortgesetzt, weshalb es mir gestattet sei, eine Uebersicht der inzwischen gewonnenen Resultate zu geben ²⁾. Es zeigte sich hierbei zu gleicher Zeit, dass die den Oxy-sulfo- und Sulfo-Molybdaten bisher beigelegte Benennungsweise einer Ergänzung bedarf.

Die Salze der Säure $\text{H}_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ wurden »Orthooxysulfomolybdate« genannt, da sie ihrer Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen den Molybdaten — $\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{MoO}_4$ — und den eigentlichen Sulfomolybdaten — $\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{MoS}_4$ — stehen, denn sie enthalten gleich viel Schwefel und Sauerstoff. Ferner wurden die Salze der Säure $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{S}_3$ »Pyrooxysulfomolybdate« benannt, da die ihnen zu Grunde liegende Oxy-sulfomolybdänsäure zu derjenigen, welche den Orthooxysulfomolybdaten entspricht, im Verhältniss einer Pyro- zur Ortho-Sulfosäure stand. Andere Oxysulfomolybdate waren bis dahin nicht dargestellt.

Inzwischen gelang es jedoch das Natriumsalz einer Oxysulfomolybdänsäure $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{S}$ zu erhalten, welches Letztere wohl am Besten als Monosulfomolybdänsäure zu bezeichnen ist, denn sie ist eine Molybdänsäure, welche ein Atom Schwefel an Stelle eines Sauerstoffatoms enthält. In analoger Weise sind deshalb die früher »Orthooxysulfomolybdate« benannten Salze der Säure $\text{H}_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ mit dem Namen Disulfomolybdate zu belegen und Salze der Säure H_2MoOS_3 eventuell Trisulfomolybdate zu heissen. Bei der Wahl dieser Benennungen folge ich dem Vorgange von L. F. Nilson ³⁾, welcher die von ihm dargestellten Salze $\text{K}_2\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_4 (+ 2\text{H}_2\text{O})$ Kaliumdisulfarseniat und $\text{Na}_2\text{As}_4\text{S}_6\text{O}_3 (+ 7\text{H}_2\text{O}) = \text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2$ Natriumtrisulfarseniat benannte.

Für complicirter zusammengesetzte Oxysulfomolybdate, welche Zwischenstufen zwischen dem Mono-, Di- und Trisulfomolybdaten

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2044.

²⁾ Die ausführliche Abhandlung ist in den Annalen der Chemie Bd. 205, 1 enthalten.

³⁾ Journ. f. pr. Chemie 14, 13.

bilden, werden sich in den wenigsten Fällen geeignete Bezeichnungen finden lassen.

Was ferner die Sulfomolybdate im engeren Sinne des Wortes, d. h. diejenigen Molybdate, in denen aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist¹⁾, betrifft, so möchte ich für die, welche nach der Formel $\overset{1}{\text{R}}_2\text{MoS}_4$ zusammengesetzt sind, den Namen »normale Sulfomolybdate« vorschlagen, da sie ihrer Zusammensetzung nach den normalen Molybdaten — $\overset{1}{\text{R}}_2\text{MoO}_4$ — analog sind. Dem entsprechend sind diejenigen Verbindungen, welche mehr Sulfobasis als Sulfosäure enthalten, wie z. B. das Salz $\text{K}_6\text{Mo}_2\text{S}_9 = 3\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{MoS}_3$ als basische Sulfomolybdate zu bezeichnen.

Neu dargestellt wurden folgende Verbindungen:

Natriummonosulfomolybdat.

Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten. 5 g reine Molybdän-säure werden mit 1.227 g wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzen bis die Schmelze eine gleichmässige gelbe Farbe angenommen hat. Das entstandene Natriumtrimolybdat — $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ — wird nach dem Erkalten fein zerrieben, gebeutelt und unter Schütteln in gerade so viel frisch bereitetes Natriumsulfhydrat von 20—30^o, als zu seiner vollständigen Lösung erforderlich ist, allmählich eingetragen. Wird diese Flüssigkeit mit circa 250 ccm absolutem Alkohol versetzt, so scheidet sich aus derselben ein schweres rothgelbes Oel aus, während sich über dieses eine prächtig goldgelbe Lösung lagert. Aus Letzterer, welche vom Oel getrennt wird, fallen nach wenigen Stunden beträchtliche Mengen eines hellgelben, fein krystallinischen Niederschlags aus, welche sich bei eingehender Untersuchung unter dem Mikroskop als eine einheitliche Substanz erwiesen. Das Salz wurde mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Luftbad bei circa 100^o bis zum constanten Gewicht getrocknet. Mehrere übereinstimmende Analysen zeigten, dass dieses Salz die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{S}$ besitzt und deshalb ein Natriummonosulfomolybdat ist.

Dasselbe ist ziemlich hygroskopisch, im festen Zustande blassgelb und löst sich leicht in Wasser mit goldgelber Farbe auf. Durch längeres Liegen an der Luft verliert es durch allmähliche Oxydation seinen Schwefelgehalt theilweise und färbt sich heller. Bemerkenswerth ist, dass das Natriummonosulfomolybdat mit Essigsäure eine grüne Lösung, dagegen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, sofort eine tiefblaue Lösung giebt.

¹⁾ Diese wurden früher »Monosulfomolybdate« und »Disulfomolybdate« benannt, je nachdem sie ein oder zwei Atome Molybdän enthielten.

Disulfomolybdate.

Disulfomolybdate, wie $K_2MoO_2S_2$, $(NH_4)_2MoO_2S_2$ u. s. w., welche ich schon früher beschrieb ¹⁾, hingegen geben mit Essigsäure eine rothgelbe Lösung, welche Farbe sich bei kurzem Kochen nicht ändert; sie färben sich bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure dunkelbraun und lösen sich dann beim allmählichen Erwärmen in derselben zu einer braungelben Flüssigkeit, welche sich nach und nach grün färbt.

Kaliumdisulfomolybdat.

Was die in der ersten Mittheilung angegebene Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats, $K_2MoO_2S_2$, anbetrifft, so war, wie schon hervorgehoben wurde, die Ausbeute nach derselben eine sehr geringe.

Eine bei weitem bessere erhält man, wenn man Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10}$, in analoger Weise, wie es bei der Darstellung des Natriummonosulfomolybdats angegeben wurde, in Kaliumsulfhydrat einträgt und mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich sofort ein schweres, rothes Oel ab, während die überstehende Flüssigkeit, welche vom Oel getrennt wird, in grosser Menge prächtige, goldgelbe Nadeln von Kaliumdisulfomolybdat absetzt. Warum sich in diesem Falle nicht analog der Bildung von Natriummonosulfomolybdat ein Kaliummonosulfomolybdat bildet, ist eingehend in der ausführlichen Abhandlung in den Annalen erörtert.

Kaliumsulfomolybdat, $K_8Mo_4S_9O_7$.

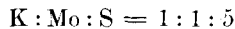
Das rothgelbe Oel, welches bei der soeben beschriebenen Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats als Nebenprodukt gewonnen wurde, verarbeitete ich zu verschiedenen Malen. Dasselbe wurde zuerst in schnell hinter einander auszuführenden Operationen, da sonst Zersetzung eintritt, drei bis vier Mal mit Alkohol ausgeschüttelt, bis derselbe sich nicht mehr gelb färbte und kein Kaliumdisulfomolybdat mehr auszog. Befreit man das Oel hierauf vollständig vom Alkohol und leitet einen langsamen Luftstrom durch dasselbe, so scheiden sich innerhalb weniger Minuten beträchtliche Mengen schöner, gelber Krystalle ab. Dieses Salz wurde eingehend unter dem Mikroskop untersucht, wobei es sich als eine einheitliche Substanz ohne Beimengung anderer Oxysulfo- oder Sulfomolybdate erwies. Uebereinstimmende Analysen zeigten für dasselbe genau die Zusammensetzung $K_8Mo_4S_9O_7$ an. Es krystallisirt in gelben, kurzen, meist schlecht ausgebildeten Prismen von monoklinem Habitus. Seine wässerige

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2044.

Lösung von goldgelber Farbe färbt sich nach Zusatz von Essigsäure rothgelb; gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das $K_8Mo_4S_9O_7$ wie die Disulfomolybdate.

Primäres Kaliumpersulfomolybdat.

Wie bei der Darstellungsmethode des Molybdäntetrasulfids in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, scheiden sich beim Eindampfen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten Lösung von Kaliumdimolybdat (Schmelze aus 10 g MoO_3 und 4.799 g K_2CO_3) blutrothe Krystalle ab, aus deren Lösung dann das Molybdäntetrasulfid gewonnen wurde. Jene Krystalle konnten von dem sie umgebenden Molybdändi- und Molybdäntrisulfid (siehe I. Mittheilung) nur durch Lösung mit Wasser getrennt werden. Da jene wässerigen Lösungen nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden konnten, sondern sich allmählich zersetzten, so wurden sie sofort nach ihrer Herstellung der Analyse unterworfen. Aus dem Verhältniss der gefundenen Mengen Kalium, Molybdän und Schwefel und aus jenem der für die einzelnen Bestimmungen angewandten Volumina Flüssigkeit konnte das Verhältniss jener Elemente in den rothen Krystallen bestimmt werden. Eine Anzahl übereinstimmender Analysen zeigte, dass sich in ihnen



verhalten. Dass ihnen jedoch die Formel $KMoS_5$ resp. $K_2Mo_2S_{10}$ zukommt, ist sehr unwahrscheinlich, da einerseits aus ihren Lösungen, wie unten mitgetheilt werden soll, durch Behandlung mit Essigsäure eine Sulfosäure H_2MoS_5 , sowie das Tetrasulfid MoS_4 gewonnen werden kann, sich das Molybdän also auch wohl in ihnen achtwerthig und nicht neunwerthig, wie es einem $KMoS_5$ resp. $K_2Mo_2S_{10}$ entsprechen würde, verhält, und da andererseits eine im Vacuum getrocknete Portion eines Gemisches dieser rothen Krystalle mit dem beigemengten Molybdändi- und Molybdäntrisulfid bei Erhitzung mit Bleichromat Wasser abgab. Sie enthalten deshalb auch Wasserstoff und besitzen wohl zweifellos die Formel $KHMoS_5$, sind also ein primäres Kaliumpersulfomolybdat, wenn man im Gegensatz zu den Sulfomolybdaten, den Sulfosalzen des Molybdäntrisulfids, jene des höheren Sulfids MoS_4 — Molybdäntetra- oder Molybdänpersulfid — als Persulfomolybdate bezeichnen will.

Das primäre Kaliumpersulfomolybdat bildet das erste Beispiel eines sauren, primären Sulfosalzes. Dasselbe krystallisirt in blutrothen Prismen von rhombischem Habitus, welche meist stabförmig an einander gelagert sind.

Persulfomolybdänsäure.

Eine freie Sulfosäure von der Formel H_2MoS_5 , welche als ein Additionsprodukt des Schwefelwasserstoffes zum höchsten Sulfid

des Molybdäns, MoS_4 , betrachtet werden kann, erhält man auf folgende Weise:

Die Lösung von primärem Kaliumpersulfomolybdat wird mit verdünnter Essigsäure versetzt, worauf sich ein durchscheinend rother, voluminöser Niederschlag bildet. Die über ihm stehende Flüssigkeit, welche Essigsäure und Kaliumacetat, jedoch keine Spur von Schwefelwasserstoff enthält, wird mit einem Heber abgezogen, der Niederschlag möglichst schnell filtrirt und mit vorher ausgekochtem und dann auf ca. 0° abgekühltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Hierauf wird die Substanz mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether und zuletzt einige Male mit wasserfreiem Aether gewaschen, letzterer im Vacuum möglichst schnell entfernt und die Substanz im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bis sie constantes Gewicht annimmt. Nach mehreren übereinstimmenden Analysen müsste ihr die Zusammensetzung H_2MoS_5 zugeschrieben werden.

Erhitzt man diese Persulfomolybdänsäure unter Luftabschluss, so verliert sie allmählich 1 Molekül Schwefelwasserstoff und geht bei 140° schliesslich ganz in Molybdäntetrasulfid über. An der Luft erhitzt verwandelt sie sich unter Feuererscheinung schnell in Molybdänsäure.

In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure ist sie unlöslich. In feuchtem Zustande voluminös und von rothbrauner Farbe, ist sie trocken brannschwarz und giebt einen dunkelzimmtbraunen Strich. Mit concentrirter Salzsäure gekocht verliert sie, wenn auch langsam, beständig Schwefelwasserstoff.

Durch Kaliumsulfhydrat wird die Persulfomolybdänsäure in der Kälte nicht sofort angegriffen, beim Erwärmen jedoch leicht zu einer Flüssigkeit gelöst, die sich vollständig wie eine Lösung des primären Kaliumpersulfomolybdats verhält.



Kaliummonosulfid löst die Persulfomolybdänsäure schon in der Kälte zu einer dunkel bräunlichrothen Flüssigkeit, welche analog der Bildung von KHMoS_5 wohl secundäres Kaliumpersulfomolybdat enthält:



Letzteres ist noch unbeständiger als das primäre Salz der Persulfomolybdänsäure, indem seine Lösungen sich schon beim Kochen unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel und Molybdäntrisulfid zersetzen.

Fragen wir nach der Existanz anderer freier anorganischer Sulfosäuren, so sehen wir, dass durch die Untersuchungen von L. F. Nilson¹⁾ und O. B. Kühn²⁾ jene einer Arsensulfo- und Zinnsulfosäure

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie 14, 1, 145.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 84, 110.

wahrscheinlich gemacht sind. Analytische Belege, welche die Existenz dieser Säuren ausser Zweifel stellen, brachten sie allerdings nicht. Es geht hieraus hervor, dass die Persulfomolybdänsäure die erste anorganische Sulfosäure ist, deren Existenz mit Sicherheit constatirt ist.

Bei diesen Untersuchungen, welche fortgesetzt werden, wurde ich in ausdauernder und erfolgreicher Weise von Hrn. J. Hertkorn, cand. chem., unterstützt und sage ihm auch an dieser Stelle meinen Dank.

420. S. M. Losanitsch: Die Analyse eines neuen Chromminerals (Avalit).

[Mitgetheilt in der Sitzung der serbischen gelehrten Gesellschaft.]

(Eingegangen am 1. August.)

Als die HHrn. Hofmann und Klerić im verflossenen Jahre die Erzverhältnisse des mons Avala bei Belgrad studirten, stiessen sie auf mächtige Quarzitmassen, die in verschiedenen Richtungen die Avala'er Serpentine durchsetzen. Diese Quarzite, die stellenweise von einem grünen Mineral, dem sie auch ihre Farbe verdanken, imprägnirt sind, enthalten grössere Parteen von Limonit mit 0.06 pCt. Nickel, und, was von besonderem Interesse sein dürfte, diese Quarzite mit Limonit erwiesen sich als die Führer von Quecksilbererzen (Cinabarit, Calomel, Quecksilberoxyd?), hier und da auch von regulinischem Quecksilber.

Ich habe zwar schon anfangs constatiren können, dass das den Quarz färbende Mineral Kieselsäure, Chrom, Aluminium und Kalium enthalte, aber erst in neuerer Zeit konnte davon das zu einer quantitativen Analyse nöthige Quantum aus einer grünen, erdigen Masse, die im Jerina-Stollen des Avala'er Quecksilberbergwerkes in grösserer Menge anbrach, beschafft werden. Diese Masse, die zumeist aus Thon, in dem kleine Blättchen des grünen Minerals, dann Cinabarit, Chromit und Sandkörner eingeschlossen sind, war das Material, aus dem ich das grüne Mineral durch folgendes Verfahren ausschied.

Durch Schlämmen befreite ich die Masse vorsichtig vom Thon, dann zerliess ich den Rückstand im Wasser und decantirte die Flüssigkeit, nachdem sich das meiste gesetzt hatte, ab, wobei zumeist das grüne Mineral als das specifisch leichtere und feiner zertheilte überging, und ausserdem noch etwas Sand und Chromit. Dies wiederholte ich einige Male und kochte schliesslich den Niederschlag mit Königs-