

98. Zur Konstitution des Molybdänblaus

von W. D. Treadwell und Yvonne Schaeppi.

(11. IV. 46.)

Molybdänblau entsteht als erstes Produkt bei der Reduktion von sauren Molybdatlösungen. Es ist eine Verbindung von fünf- und sechswertigem Molybdän, wie *P. Klason*¹⁾ gezeigt hat. Trotzdem wurde auch in neuerer Zeit noch die ältere Auffassung vertreten, dass Molybdänblau eine Verbindung von vier- und sechswertigem Molybdän darstelle²⁾.

*Buchholz*³⁾ stellte Molybdänblau dar durch Kochen von Molybdäntrioxyd und Molybdänpulver, resp. Molybdändioxyd. *Berzelius*⁴⁾ vermischte eine konz. Lösung von Ammoniummolybdat mit einer konz. Lösung von Molybdänchlorid (*Berzelius* hat die verwendete Molybdän(V)-chloridlösung irrtümlicherweise als Molybdän(IV)-chloridlösung angesehen) und gewann daraus einen Molybdänblau Niederschlag von der Bruttozusammensetzung $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. *Muthmann*⁵⁾ erhielt beim Eindampfen von Molybdän(VI)-sulfat in Gegenwart eines Überschusses von metallischem Molybdän eine wasserlösliche blaue Verbindung, deren Zusammensetzung der Bruttoformel $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ entsprach. Nach *Guichard*⁶⁾ erhält man bei der Vereinigung von Molybdäntrioxyd und Molybdändioxyd in wässriger Aufschlämmung, bei der Reduktion von Molybdäntrioxyd in wässriger Lösung wie auch bei der Oxydation des Molybdän(V)-hydroxydes in Wasser mit verdünnter Salpetersäure oder mit Luft Molybdänblau, dessen Zusammensetzung ungefähr auf die Formel $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stimmt. *Guichard* schliesst sich der Anschauung von *Berzelius* an, dass Molybdänblau eine Verbindung von vier- und sechswertigem Molybdän sei und stellt dafür die Konstitutionsformel $\text{MoO}_2 \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf. Später ersetzt er diese Formel durch die äquivalente $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ⁷⁾. *Bailhache*⁸⁾ will durch Umsetzung von Molybdän(V)-sulfat mit normalem Bariummolybdat ein Molybdänblau von der Formel $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten haben, während er bei der Umsetzung von Molybdän(V)-sulfat mit Bariumparamolybdat ein Molybdänblau erhalten hat, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{Mo}_{20}\text{O}_{57} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ entsprach. Bei der elektrolytischen Reduktion von Molybdat in salzsaurer Lösung scheidet sich an der Kathode zuerst eine blaue Verbindung ab, die bei längerer Reduktion wieder in Lösung geht, wobei sich dieselbe nach grün verfärbt. *Junius*⁹⁾ fand in dem elektrolytisch gewonnenen Molybdänblau Niederschlag ein Verhältnis von vier- und sechswertigem Molybdän von 1:6. Er formuliert dieses Molybdänblau von der Bruttozusammensetzung $\text{Mo}_7\text{O}_{20} \cdot aq$ als $\text{MoO}_2 \cdot 6 \text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. *Lautié*¹⁰⁾ behandelt eine konz. Molybdatlösung mit schwefliger Säure und gewinnt aus der blauen Lösung einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung auf die Formel $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stimmt.

Dem nach einer der obigen Methoden hergestellten Molybdänblau nahe verwandt ist wahrscheinlich auch die von *E. Péchard*¹¹⁾ aus

1) B. **34**, 158 (1901).

2) *Denigès*, Mikroch., *Pregl-Festschrift* 27 (1929).

3) *Gehlen J.* **4**, 633 (1805).

8) C. r. **133**, 1210 (1901).

4) *Pogg. Ann.* **6**, 387 (1826).

9) *Z. anorg. Ch.* **46**, 446 (1905).

5) A. **238**, 126 (1887).

10) *Bl. [5] I*, 108 (1934).

6) C. r. **131**, 389 (1900).

11) C. r. **132**, 628 (1901).

7) *Bl. [4] I*, 448 (1907).

schwefelsaurer Molybdatlösung durch Reduktion mit Alkohol und Neutralisation mit Ammoniak erhaltene blaue Verbindung. Das Sulfation lässt sich in der Kälte aus der wässrigen Lösung der blauen Substanz mit Bariumchlorid nicht fällen; es muss demnach in dieser Verbindung komplex gebunden sein.

Ähnliche komplexe Verbindungen bildet Molybdänblau mit Phosphor- und Arsensäure in schwefelsaurer Lösung, ebenfalls mit Borsäure in stärkerer Schwefelsäure und mit Kieselsäure in ganz schwach alkalischer Lösung. Die Abscheidung dieser Komplexe aus ihren Lösungen stösst auf Schwierigkeiten, weil sie in Wasser sehr leicht löslich und die Verbindungen selbst nicht sehr beständig sind. Deshalb ist auch ihre stöchiometrische Zusammensetzung meist nicht genau bekannt.

Bei der kolloiden Natur des Molybdänblaus ist es aber schwierig, den Niederschlag in genau definierter Zusammensetzung zu isolieren. Dazu kommt, dass merkliche Unterschiede im Verhältnis von Mo(V)/Mo(VI) in dem Blau nur kleinen Unterschieden im Molybdängehalt entsprechen, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Formeln von Molybdän(V)-Molybdän(VI)-Oxyden

Bruttoformel	stöchiometrische Formel	Verhältnis Mo(V):Mo(VI)	MoO _x x =	Gehalt an	
				Mo %	O %
Mo ₃ O ₈	Mo ₂ O ₅ · MoO ₃	2:1	2,67	69,23	30,67
Mo ₄ O ₁₁	Mo ₂ O ₅ · 2 MoO ₃	2:2	2,75	68,57	31,33
Mo ₅ O ₁₄	Mo ₂ O ₅ · 3 MoO ₃	2:3	2,80	68,18	31,82
Mo ₆ O ₁₇	Mo ₂ O ₅ · 4 MoO ₃	2:4	2,83	67,92	32,08
Mo ₇ O ₂₀	Mo ₂ O ₅ · 5 MoO ₃	2:5	2,86	67,74	32,26
Mo ₈ O ₂₃	Mo ₂ O ₅ · 6 MoO ₃	2:6	2,88	67,60	32,40

Der Molybdängehalt der Niederschläge ist somit kein empfindliches Charakteristikum der Molybdänblaukomplexe. Viel geeigneter erscheint die Reduktionsstufe des Molybdäns und die auf die gesamte Molybdänkonzentration bezogene Extinktion. *Heim*, *Burawoy* und *Schwedler*¹⁾ versuchten daher, Heteropolysäuren des Molybdäns mit gemessenen Mengen von Zinn(II)-chlorid zur maximalen Farbstärke des entsprechenden Molybdänblaus zu reduzieren. Ihre bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuche ergaben jedoch verschiedene Farbtöne der reduzierten Lösungen, je nachdem das Zinn(II)-chlorid oder die Phosphormolybdänsäure vorgelegt wurden, so dass ihre Ergebnisse nicht zu eindeutigen Resultaten geführt haben. Das angewandte Untersuchungsprinzip war jedoch zweckmässig gewählt und ist von uns im folgenden weiter verwendet worden.

¹⁾ Koll.-Z. **74**, 35 (1936).

Sehr eingehend ist die Verwendung des Phosphorsäure-Molybdänblaukomplexes zur Bestimmung von kleinen Mengen Phosphorsäure geprüft worden, wobei die Reduktion einer hochverdünnten Lösung von Phosphorsäure mit einem grossen Überschuss an schwefelsaurem Molybdät mit organischen Reduktionsmitteln, meist unter Zusatz von Hydrogensulfit und Sulfit, empfohlen wird. Die Brauchbarkeit solcher Reduktionsgemische ist in einer vergleichenden Untersuchung vor 14 Jahren von *E. und E. Tschopp*¹⁾ geprüft worden. Besonders geeignet erwies sich hierbei p-Methylamino-phenol-sulfat = Photorex und die von *C. H. Fiske* und *Y. Subbarow*²⁾ empfohlene 1,2,4-Aminonaphthol-sulfosäure = Eikonogen als Reduktionsmittel.

Das von *Tschopp* ausgearbeitete Verfahren wurde von *H. Wuhrmann* und *O. Högl*³⁾ weiter untersucht und für verschiedene Phosphatbestimmungen in Lebensmitteln mit sehr gutem Erfolg angewandt.

Mit Zinn(II)-chlorid gelingt die Reduktion schon in der Kälte, geht aber leicht weiter bis zur Mo(III)-Stufe, wie schon *Tischer*⁴⁾ festgestellt hat. *B. Lange*⁵⁾ bezeichnet die mit Zinn(II)-chlorid erzeugte Blaufärbung als die empfindlichste. Bei der kolorimetrischen Phosphorsäurebestimmung nach *Tischer* haben wir keine sehr günstigen Resultate erhalten und daher diese Methode zugunsten derjenigen von *Sch. R. Zinzadze*⁶⁾ ganz verlassen.

Nach *Zinzadze* kann die Genauigkeit der Methode durch die im Überschuss verwendeten Reduktionsmittel stark beeinträchtigt werden infolge zu weit gehender Reduktion. Er hat deshalb als erster die Anwendung eines fertigen Molybdänblau-Schwefelsäure-Reagens empfohlen, bestehend aus 3 g MoO₃ in 100 cm³ Schwefelsäure 1:1, das durch Zugabe einer entsprechenden Menge Molybdän zu einem Molybdänblau von der ungefähren Formel von 4 MoO₃ · 1 ½ Mo₂O₅ reduziert wird.

Beim Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser wird die Molybdänblau-Schwefelsäure infolge hydrolytischer Spaltung entfärbt. Beim Erwärmen mit einer kleinen Menge von Phosphat, Arseniat, Pyrophosphat oder Subphosphat werden entsprechende, viel stabilere Molybdänblauverbindungen mit reproduzierbarer Farbstärke regeneriert. *Zinzadze* versetzt die zu bestimmende, sehr verdünnte Phosphatprobe mit 0,5 cm³ seines Reagens und entwickelt das stabile Molybdänblauphosphat durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad.

Für die Phosphatbestimmungen haben wir eine Variante der *Thielschen*⁷⁾ Methode benützt, die *B. Lange*⁸⁾ erwähnt und die von *F. Giesecke*, *G. Michael* und *L. Schulte*⁹⁾ beschrieben worden ist.

1) *Helv.* **15**, 793 (1932). 2) *J. Biol. Chem.* **66**, 375—400 (1925).

3) *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **35**, 273 (1944).

4) *Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde [A]* **33**, 192—242 (1934).

5) *Kolorimetrische Analyse* (1941).

6) *Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde [A]* **16**, 180 (1930).

7) *Absolutkolorimetrie*, Berlin 1939, S. 84. 8) *Kolorimetrische Analyse* (1941).

9) *Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde [A]* **7** (52), 171 (1938).

Phosphatproben von 5—100 γ Phosphat in einem 50 cm³ Messkolben wurden mit Benützung von β -Dinitro-phenol als Indikator neutralisiert, dann mit 5 cm³ 1-n. H₂SO₄ und 5 cm³ einer 8-proz. NaHSO₃-Lösung versetzt, um vorhandenes Eisen(III)-Salz, das die Komplexbildung stört, zu unschädlichem Eisen(II)-Salz zu reduzieren. Hierzu wurde die Lösung über Nacht stehen gelassen. Statt mit Hydrogensulfit kann die eisenhaltige Phosphatlösung vor der Zugabe des Molybdänreagens in einem Cadmiumfilter reduziert werden. Zur Entwicklung der Färbung wurden am nächsten Tag je 5 cm³ eines frisch 1 : 10 verdünnten Molybdänblau-Schwefelsäurereagens zugesetzt, die Lösung mit Wasser zur Marke aufgefüllt und eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Extinktion in einer 5 cm Cuvette mit dem Gelbfilter Hg 578 im Stufenphotometer von Zeiss gemessen.

Mit Phosphatmengen im Bereich von 5—100 γ PO₄''' wurde als Ergebnis von sehr zahlreichen Versuchen eine exakte Eichgerade der Extinktion E erhalten, welche durch den Nullpunkt ging, mit einem Steigmass von

$$\frac{\Delta E}{\Delta \gamma(\text{PO}_4)} = 0,71 \times 10^{-2}$$

woraus sich die dekadische molare Extinktion pro 1 cm Schichtdicke des Molybdänblauphosphats zu

$$E(1 \text{ m}, 1 \text{ cm}) = \log \frac{J_0}{J} = 4,646$$

ergibt.

Wurde mit dem Filter der S-Serie und einer gewöhnlichen 8 Volt Nitralampe gearbeitet, um in einem grösseren Wellenbereich messen zu können, so wurden die folgenden Werte der Extinktion erhalten:

Tabelle 1.

Wellenlänge	430	470	500	530	570	610	720	750
Orthophosphat E =	0,049	0,080	0,112	0,147	0,197	0,247	0,374	0,444
Pyrophosphat E =	0,057	0,088	0,120	0,154	0,216	0,301	0,391	0,489
Subphosphat E =	0,084	0,130	0,157	0,276	0,395	0,517	0,540	0,568

Angewandte Konzentration: 100 γ PO₄/50 cm³.

Schichtdicke: 10 mm.

Ein direkter Vergleich mit den Messungen mittels der Quecksilberlampe und dem Hg-Filter 578 ist nicht zulässig. Die Extinktion mit dem Filter Hg 578 stimmt recht genau überein mit derjenigen vom S-Filter 530. Das genaue Absorptionsspektrum, welches zu den analytischen Bestimmungen noch nicht erforderlich war, soll später mitgeteilt werden.

Interessant ist der Vergleich dieser Färbungen mit den Angaben von Högl und Wuhrmann¹⁾. Diese Autoren benutzten zur Reduktion 1,2,4-Amino-naphtol-sulfosäure, gelöst in einer Mischung von Hydrogensulfit und Sulfit, und bemerken, dass es notwendig ist, die Extinktion der Proben genau nach derselben Entwicklungszeit zu messen.

Folgende Tabelle zeigt den Vergleich der Färbungen mit unserer Arbeitsweise.

¹⁾ L. c.

Tabelle 2.

	Eichgerade Högl	Eichgerade Schaeppi ¹⁾
Acidität	0,5-n. H ₂ SO ₄	0,1-n. H ₂ SO ₄
Extinktion/cm für 20 γ Phosphat	0,27	0,42
Reagens	0,5 g Amino-naphtol-sulfonsäure in 195 cm ³ 15-proz. NaHSO ₃ . Zugabe von der zur völligen Lösung notwendigen Menge 20-proz. Na ₂ SO ₃ (5–30 cm ³) + Ammoniummolybdatlösung	Reagens nach Zinzadze selbst hergestellt. Ungefähre Zusammensetzung: 4 MoO ₃ · 1½ Mo ₂ O ₅
Angewandte Mo-Konzentration	1 cm ³ 0,283-m. Mo-Lösung	0,5 cm ³ 0,21-m. Mo-Lösung
Konzentration des Reduktionsmittels	{ 0,01-m. Eikonogen 1,3-m. Hydrogensulfit ca. 0,03-m. Sulfit (in 0,5 cm ³) }	—

Nach den weiter unten besprochenen Versuchen entsprechen unsere Resultate von Tabelle 2 der maximal erreichbaren Extinktion. Wie die Tabelle zeigt, ist dagegen bei den Versuchen von Högl und Wuhrmann die maximale Extinktion noch nicht erreicht. Die Autoren erwähnen auch in der Tat, dass bei ihren Phosphatbestimmungen die Extinktion noch im Steigen begriffen war.

Versuche zur Bestimmung der Formel des Molybdänblaukomplexes: Der Molybdänblau-Phosphatkomplex soll nach Denigès²⁾ mit Äther extrahierbar sein und die Formel H₃PO₄ · Mo₁₀O₂₈ besitzen. Konz. Chlorwasserstoffsäure zerstört den Komplex unter Entfärbung. Ganz ähnlich verhält sich auch der Molybdänblau-Arseniat- und der Molybdänblau-Boratkomplex. Molybdänblausulfat wurde in schwach alkalischer Lösung unter Abscheidung von Molybdän(V)-hydroxyd zersetzt. Bei Gegenwart von Kieselsäure bleibt die Abscheidung des Hydroxyds in der Kälte aus. Beim Erwärmen bildet sich eine ziemlich beständige Blaufärbung, die erst durch starkes Alkali unter Abscheidung von Molybdän(V)-hydroxyd zerstört wird. Beim Ansäuern von Molybdänblausilicat, über dessen Zusammensetzung noch keine genauen Angaben vorliegen, verschwindet die Farbe rasch.

Es ist wahrscheinlich, dass den verschiedenen Blaukomplexen dieselbe Reduktionsstufe des Molybdäns zu Grunde liegt, deren Komponenten jedoch, je nach der Natur des Zentralatoms, mit verschiedener Stärke zusammengehalten werden. Zur Prüfung der Frage haben wir das Oxydhydrat, Sulfat, Phosphat und das Arseniat des Molybdänblaus in bezug auf Färbung und Reduktionsstufe untersucht

1) Diss. E. T. H. (1945).

2) C. r. 184, 687 (1927).

und dabei die eben erwähnte Vermutung bestätigt gefunden, wie die folgenden Versuche zeigen.

Molybdänblauoxydhydrat: 50 cm³ einer gesättigten Lösung von Ammoniumparamolybdat, die mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure angesäuert worden war, wurden in einer mattierten Platinschale als Kathode bei 70° C mit 0,4 Ampère elektrolysiert, wobei eine Platinscheibe als Anode diente¹⁾. Das verdampfende Wasser wurde ständig ersetzt. Beim Einschalten des Stromes färbte sich die Lösung sofort blau. Nach etwa einer Stunde konnte eine auffällige Steigerung der Viskosität der Lösung (Strukturviskosität des gebildeten Molybdänblau) beobachtet werden. Nach 2 Stunden hatte sich der grössere Teil der Molybdänverbindung als dunkelblauer Belag auf der Kathode abgeschieden. Der Strom wurde unterbrochen und nach dem Erkalten die überstehende Lösung vom Niederschlag abgegossen. Der leicht abtrennbare Niederschlag wurde durch Aufschwemmen in wenig Wasser und Absaugen auf der Glasnutsche gereinigt, wobei allerdings ein beträchtlicher Teil desselben verloren geht.

Ein passender Anteil des feuchten gewaschenen Niederschlages wurde nun in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat titriert, um den Gehalt an Mo(V) zu ermitteln. Die fertig titrierte Lösung wurde hierauf in einem Cadmiumfilter zur Mo(III)-Stufe reduziert und durch erneute Titration mit derselben Permanganatlösung der gesamte Molybdängehalt bestimmt. Das Verhältnis des Permanganatverbrauches von der 1. und 2. Titration bestimmt nun in sehr deutlicher Weise die vorliegende Reduktionsstufe, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Formel	Mo ₃ O ₈	Mo ₄ O ₁₁	Mo ₅ O ₁₄	Mo ₆ O ₁₇	Mo ₇ O ₂₀
Verhältnis an verbr. KMnO ₄	1:4,5	1:6	1:7,5	1:9	1:10,5

Drei separat hergestellte Proben von Molybdänblau ergaben bei der Titration mit Permanganat die Resultate der folgenden Tabelle:

Tabelle 3.

Nr.	cm ³ KMnO ₄ für Mo ^V	cm ³ KMnO ₄ für ges. Mo ^{III}	Verhältnis	Mittelwert
I. Molybdänblau aus dem 1. Reduktionsversuch				
1	0,22	1,92	1:8,73	
2	0,31	2,95	1:9,51	
3	0,27	2,30	1:8,52	
4	0,41	3,70	1:9,03	1:8,95
II. Molybdänblau aus dem 2. Reduktionsversuch				
1	0,98	8,90	1:9,10	
2	0,30	2,80	1:9,34	
3	0,33	3,15	1:9,55	
4	0,25	2,68	1:9,32	1:9,44
III. Molybdänblau aus dem 3. Reduktionsversuch				
1	0,24	2,15	1:8,96	
2	0,19	1,70	1:8,94	
3	0,16	1,45	1:9,06	
4	0,20	1,80	1:9,00	1:8,99

Das Mittel der Mittelwerte beträgt 1:9,11.

¹⁾ Vgl. z. B.: *Treadwell*, Elektroanalytische Methoden, 154 (1915).

Wie man sieht, passt die erzielte Reduktionsstufe am besten auf die Formel $\text{Mo}_6\text{O}_{17} = \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{MoO}_3$.

Die im Vakuumexsikkator getrockneten Oxydhydrate lösten sich ziemlich gut mit tiefblauer Farbe in Wasser. Aus der wässrigen Lösung liess sich das Molybdänblauoxydhydrat nicht ausäthern, wohl aber nach dem Erwärmen mit etwas Natriumphosphatlösung, wobei Phosphorsäuremolybdänblau gebildet wurde. Zusatz von Kochsalz begünstigte den Übergang in den Äther. Die wässrige Lösung des Oxydhydrates oxydierte sich langsam an der Luft. Schon nach einer Stunde war sie fast vollständig entfärbt. Seide wurde von der Lösung rasch und intensiv gefärbt, wobei der Farbstoff bis zur Erschöpfung der Lösung aufgenommen wurde.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Methode ergaben die folgenden Resultate:

Konzentration der Lsg. in g Substanz/Liter	Δ	Molekulargewicht gef.
7	0,0275°	472
12	0,055°	410
11	0,0485°	427
		Mittel = 436

Ähnliche Werte (440—481) sind früher schon von *P. Marchetti*¹⁾ gefunden worden. Eine Lösung von 11,3 g Substanz/Liter zeigte mit der Glaselektrode einen p_H -Wert von 2,20. Mit dem obigen Wert für das Molekulargewicht beträgt die Konzentration dieser Lösung $2,6 \times 10^{-2}$ m. Den zugrunde liegenden Farbkomplex nehmen wir auf Grund der weiter unten folgenden acidimetrischen Titration als einwertig an. Dann ergibt sich für die Dissoziationskonstante des Farbkomplexes $K_s = 2 \times 10^{-3}$.

Fig. 1 zeigt die konduktometrische Titration einer Lösung von 500 mg des elektrolytisch gefällten Molybdänblaus im Liter mit 0,1-n. NaOH. Für die Titration wurden Proben von je 100 cm^3 verwendet.

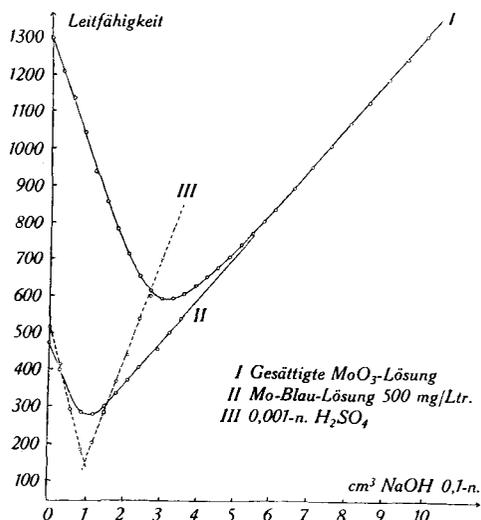


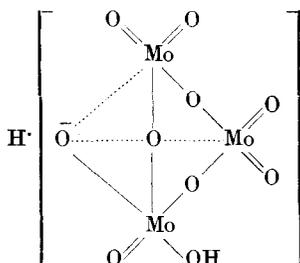
Fig. 1.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **19**, 399 (1899).

Zum Vergleich wurden 100 cm³ einer gesättigten Lösung von Molybdäntrioxyd und 100 cm³ 10⁻³-n. H₂SO₄ titriert. Diese letztere wurde so gewählt, dass sie den gleichen Laugeverbrauch wie die Lösung des Molybdänblaus zeigte.

Aus dem Vergleich der Kurven sieht man, dass das elektrolytisch gefällte Molybdänblau eine ähnliche Acidität wie die Molybdänsäure besitzt, sich dagegen sehr deutlich von der stärker sauren Schwefelsäure unterscheidet. Qualitativ konnten in dem Niederschlag keine merklichen Mengen von Schwefelsäure nachgewiesen werden. Die saure Reaktion des elektrolytisch gefällten Molybdänblaus rührt somit nicht von anhaftender Schwefelsäure, sondern von sauren Hydroxylgruppen her.

Nach dem gefundenen Molekulargewicht von 436 und den Titrationsresultaten von Fig. 1 entspricht dem elektrolytisch gefällten Molybdänblau am besten eine Zusammensetzung von 1 H⁺-Ion pro $\frac{1}{2}$ Mo₂O₅ · 2 MoO₃ = 424 g. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Dissoziationskonstanten von K_s = 2 × 10⁻³ würde sich allerdings nur ein scheinbares Molekulargewicht von 358 für das Monohydrat der obigen Formel ergeben, was darauf hinweist, dass der einfache Oxydkomplex teilweise in polymerisierter Form in der Lösung vorhanden ist. Bei dem Solcharakter des Oxydhydrats ist dies verständlich. Wir möchten daher für das Molybdänblauoxydhydrat die folgende Konstitutionsformel vorschlagen:



Diese Formel würde auch die tiefe Farbe des Molybdänblauoxydhydrats und seine Neigung zur Bildung eines negativen Kolloids erklären (saurer Farbstoff). Durch Dehydratation könnten daraus sehr leicht höher polymere, weniger lösliche bis unlösliche Formen gebildet werden.

Molybdänblausulfat: Durch Auflösen von reinem MoO₃ in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser wurde eine 0,07-m. Lösung von Molybdänschwefelsäure in Schwefelsäure 1 : 3 hergestellt. Ein Teil dieser Lösung wurde einige Male durch einen ca. 10 cm hohen Cadmiumreduktor laufen gelassen und der Reduktionsgrad durch Titration mit 0,1-n. Permanganat bestimmt. Es wurde meistens eine 98-proz. Reduktion zu Mo(III) erreicht.

Nun wurden die Mo(III)- und die Mo(VI)-Lösungen bei immer gleich bleibender Gesamtkonzentration des Molybdäns so gemischt, dass die verschiedenen Proben eine mittlere Valenz des Molybdäns von 5, 5,1, 5,2, 5,3 usw. bis 6 aufwiesen, da innerhalb dieser Grenzen das Maximum der Blaufärbung vermutet wurde. Die entstandenen, tief blau gefärbten Lösungen wurden im Stufenphotometer unter Verwendung des Gelbfilters Hg 578 und einer Mikrocuvette von < 1 mm Schichtdicke kolorimetriert.

Schon bei geringfügiger Verdünnung der Lösung mit Wasser verschwindet die Blaufärbung sehr rasch infolge hydrolytischer Spaltung. Es ist daher unerlässlich, die Bestimmung der Extinktion der Lösung bei genau konstanter Gesamtkonzentration des Molybdäns und der Schwefelsäure im Lösungsmittel durchzuführen.

In Fig. 2 sind die gefundenen Werte der Extinktion gegen die mittlere Wertigkeit des Molybdänsulfatgemisches graphisch dargestellt. Kurve 1 zeigt die Extinktion unmittelbar nach der Mischung. Der stufenweise Anstieg in der Entwicklung des Blaus weist offenbar darauf hin, dass die Bildung in zwei deutlich getrennten Reaktionsstufen erfolgt. Wird der stationäre Endzustand der Reaktion abgewartet, so erhält man den

Kurventyp II. Auch in diesem Falle liegt das Maximum der Extinktion in dem engen Wertigkeitsbereich von Mo(5,67)—Mo(5,7). Es zeigt sich also, dass auch im Molybdänblausulfat dieselbe Reduktionsstufe des Molybdats vorliegt wie bei dem elektrolytisch gefällten Oxydhydrat.

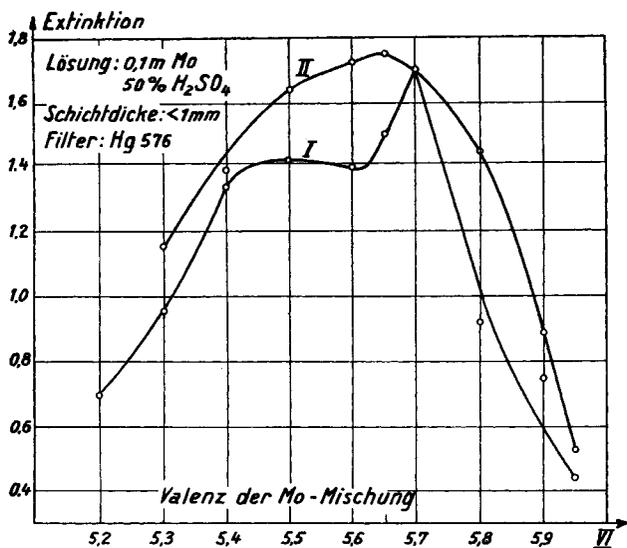


Fig. 2.

Molybdänblausulfat: Wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde eine 0,2-m. Lösung von Molybdäntrioxyd in Schwefelsäure 1 : 3 hergestellt und ein separater Anteil desselben in einem Cadmiumreduktor zur Mo(III)-Stufe reduziert. In Messkolben von 50 cm³ wurde durch Mischung gemessener Anteile der beiden Lösungen eine Reihe hergestellt, welche bei konstanter Gesamtmenge des Molybdäns mittlere Wertigkeiten desselben von 5, 5,1, 5,2, 5,3 usw. bis 6 aufwiesen. Mit einer bestimmten Menge Wasser wurden diese Lösungen bis zur Entfärbung verdünnt. Dann wurde allen Mischungen zur Entwicklung der Blaufärbung dieselbe Menge Phosphat zugefügt und die Kolben zur Marke aufgefüllt. Die Phosphatmenge wurde so bemessen, dass das Molybdat in grossem Überschuss vorhanden war. Zur Entwicklung der Blaufärbung wurden die Proben 1 Std. im siedenden Wasserbad gehalten und dann 24 resp. 50 Stunden später kolorimetriert. Zwei Versuchsreihen mit 0,001-m. Phosphat und einer Gesamtkonzentration des Molybdäns von 0,01-m. sind in Fig. 3 dargestellt. Bei einer Valenz der Molybdänlösung von 5,68 erscheint in den Lösungen, welche 50 Stunden gestanden hatten, ein ausgeprägtes Maximum der Extinktion. Die Extinktionswerte nach 24-stündigem Stehen der Lösung sind als gestrichelte Kurve eingezeichnet und lassen wiederum die Entwicklung der Farbe in zwei getrennten Reaktionsstufen mit annähernd gleich grossen Zunahmen der Extinktion erkennen. Das Maximum erscheint bei derselben Valenzstufe des Molybdäns [Mo(5,67)] wie zuvor.

Im untern Teil von Fig. 3 ist eine analoge Versuchsreihe dargestellt, bei welcher ein doppelt so grosser Zusatz an Phosphat verwendet worden ist. Es wurde hierbei ein ganz analoger Reaktionsverlauf der Blaufärbung beobachtet, mit dem Maximum der Extinktion bei Mo(5,67).

Wird der Zusatz des Phosphats weiter gesteigert, so verschiebt sich schliesslich das Maximum der Extinktion nach kleineren Wertigkeitsstufen der Molybdänmischung, wie aus dem Beispiel in Fig. 4 zu ersehen ist. Diese Verschiebung hängt offenbar mit der Bildung merklicher Mengen von Mo(V)-phosphat zusammen, welche an der Erzeugung des Molybdänblaus nicht teilnehmen.

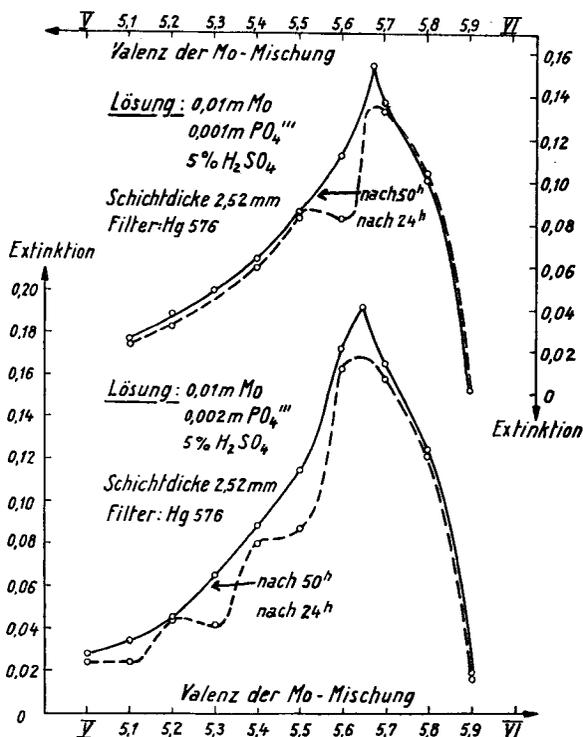


Fig. 3.

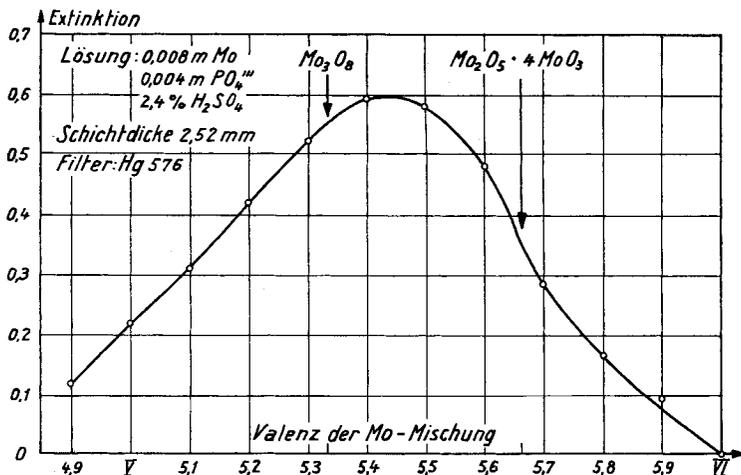
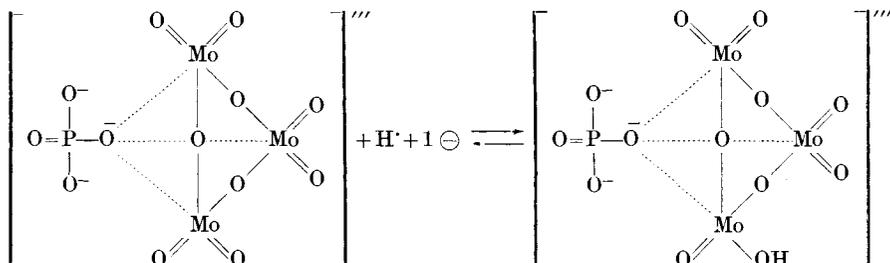


Fig. 4.

Orientierende Versuche über den zeitlichen Verlauf der Farbentwicklung von Molybdänblausphosphat bei 30, 40 und 50° C und optimaler mittlerer Wertigkeit des angewandten Molybdänsulfats [Mo(5,67)] zeigten einen anfänglichen raschen Anstieg während 5—8 Stunden, dann folgte eine langsame Annäherung an den stationären End-

wert, der je nach der Temperatur nach 6—24 Stunden erreicht worden ist. Bei diesen Versuchen mit der optimalen Wertigkeit des Molybdängemisches konnte die in Fig. 3 angedeutete stufenweise Entwicklung nicht beobachtet werden. Es ist vorgesehen, die Kinetik der Blaubildung mit verbesserten experimentellen Mitteln noch genauer zu untersuchen.

Geht man von der optimalen mittleren Valenz der Molybdänsulfatmischung von 5,67 aus und versetzt dieselbe mit steigenden Mengen Phosphat, so beobachtet man einen steilen Anstieg der Blaufärbung bis zum Verhältnis $\text{Mo} : \text{PO}_4 = 12 : 1$ was offenbar darauf hinweist, dass das Molybdänblausulfat aus Phosphormolybdänsäure gebildet wird. Bei weiterer Steigerung der Phosphatmenge bleibt die Blaufärbung über einen grösseren Bereich konstant und nimmt schliesslich wieder ab. Die farbtragende Gruppe scheint durchwegs $\frac{1}{2} \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{MoO}_3$ zu sein. Die Bildung derselben erfolgt offenbar sehr leicht aus Phosphormolybdänsäure nach der folgenden Reaktion:



Zur Vereinfachung ist in obiger Strukturformel die Entstehung der farbtragenden Gruppe aus $(\text{MoO}_3)_4$ nur an einem der 4 Sauerstoffatome der Phosphorsäure angegeben. Hiernach entsteht die farbtragende Gruppe aus dem MoO_3 -Komplex durch die Aufnahme von einem Proton und einem Elektron. Über eine relativ niedrige Potentialschwelle kann das aufgenommene Proton an jedes der drei Molybdänatome übergehen und bewirkt dadurch die starke Extinktion. Durch die Reduktion der Phosphormolybdänsäure zum Phosphormolybdänblau muss die Polarität der komplexen Säure abnehmen, wodurch die Löslichkeit in Äther begünstigt wird.

Die obige Gleichung lässt erwarten, dass Phosphormolybdänsäure bereits durch Mo(V) -sulfat in Molybdänblausulfat übergeführt werden kann, infolge des Energiegewinns durch die komplexe Bindung des Mo(V) .

Die Stabilität der Molybdänphosphorsäure erklärt die leichte Bildung des Molybdänblausulfats auch in hochverdünnten Lösungen. Im Gegensatz dazu kann das Molybdänblausulfat nur in starker Schwefelsäure bestehen, weil die Existenz einer stabilen Molybdänblauschwefelsäure fehlt, welche die Voraussetzung für eine stabile Molybdänblauschwefelsäure sein müsste.

Molybdänblauarseniat: Wie die Phosphorsäure, so vermag auch die Arsensäure ein stabiles Molybdänblau zu bilden, das unter ganz analogen Versuchsbedingungen wie das Molybdänblausulfat entsteht. Auch hier erscheint das Maximum der Extinktion bei einer mittleren Wertigkeit des Molybdänsulfatgemisches von $\text{Mo} = 5,67$, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist. Wie von der Phosphorsäure, wird auch von steigenden Mengen Arsensäure das Maximum der Blaufärbung schliesslich nach der Mo(V) -Seite verschoben infolge der Blockierung von Mo(V) durch den Überschuss des Arseniations. In einem Gemisch von $\text{Mo(VI)} : \text{H}_3\text{AsO}_4 = 1 : 1$ erschien das Maximum der Extinktion, welches stets mit dem Hg-Filter 578 bestimmt wurde, bei einer Wertigkeitsstufe des Molybdäns von 5,3.

Wurden steigende Mengen von Phosphat resp. Arseniat nach der Arbeitsweise von Zinzadze mit 0,2 cm³ vom weiter oben beschriebenen Molybdänblauschwefelsäurereagens versetzt und die im Wasserbad entwickelten Blaufärbungen nach dem Erkalten verglichen, so ergab sich für die molaren Extinktionswerte das folgende Verhältnis:

$$E_{\text{Mol}}(\text{PO}_4) : E_{\text{Mol}}(\text{AsO}_4) = 4,646 : 4,830$$

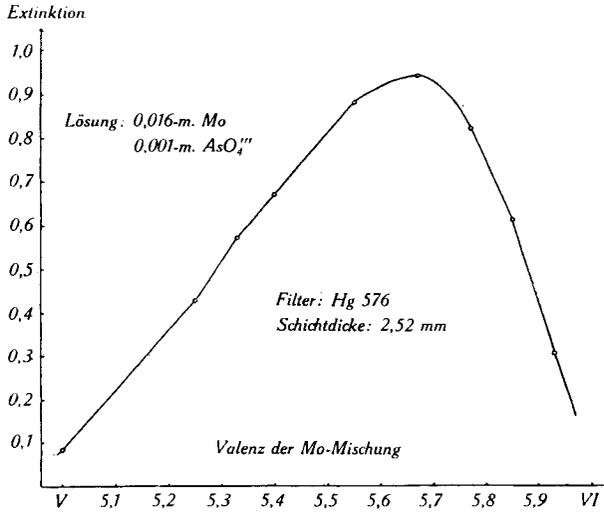


Fig. 5.

Gegenüber dem Arsensäureblau erscheint das Phosphorsäureblau grünstichig. Mit der Aufnahme der Absorptionsspektren werden wir uns noch beschäftigen.

Ähnlich wie mit Phosphat lässt sich auch mit Pyrophosphat ein entsprechendes Molybdänblau entwickeln. Bezogen auf die angewandte Phosphormenge zeigt es mit dem Hg-Filter 578 praktisch die gleiche Extinktion wie das Phosphorsäureblau. Über die Frage, ob dieses Blau aus PO_4 -Ionen oder P_2O_7 -Ionen aufgebaut ist, werden vielleicht die Adsorptionsspektren einige Anhaltspunkte liefern können.

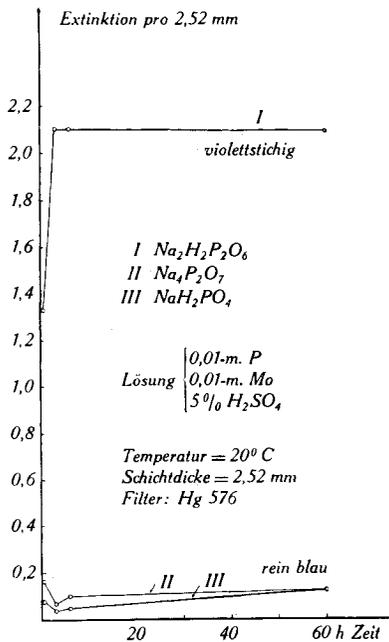


Fig. 6.

Ein violettstichiges Molybdänblau von noch grösserer Extinktion als mit den oben erwähnten Anionen wurde mit Natriumsubphosphat in schwefelsaurer Lösung erhalten. Mit diesem Anion bildet sich das Molybdänblau schon sehr rasch in der Kälte. Einen Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten der Molybdänblauverbindungen von Ortho-, Pyro- und Unterphosphorsäure zeigt Fig. 6. Bei diesen Versuchen wurde 0,01-m. Molybdän-sulfat von der optimalen Wertigkeit ($\text{Mo} = 5,67$) in 5-proz. Schwefelsäure mit der gleichen molaren Konzentration an Phosphor, geliefert von den Natriumsalzen von Ortho-, Pyro- und Unterphosphorsäure, versetzt und die zeitliche Entwicklung der Färbung mit Benützung des Filters Hg 578 verfolgt. Entgegen der üblichen Entwicklungsmethode wurden die Lösungen in diesem Falle nicht erwärmt, sondern nur bei Zimmertemperatur stehen gelassen, um die grosse Bildungsgeschwindigkeit des Molybdänblausubphosphats zu zeigen.

Eine Molybdänblauerchorsäure konnte nicht erhalten werden.

Zusammenfassung.

1. Elektrolytisch hergestelltes Molybdänblauoxydhydrat wurde oxydimetrisch und konduktometrisch titriert. Der Gefrierpunkt der sulfatfreien Lösung wurde bestimmt. Aus diesen Messungen ergab sich, dass die wässrige Lösung des Molybdänblauoxydhydrats $1 \text{ H}^{\cdot}\text{-Ion pro } \frac{1}{2} \text{ Mo}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{ MoO}_3$ enthält. Es wurde eine Konstitutionsformel für das Blau vorgeschlagen, welche die tiefe Färbung und die Tendenz zur Bildung eines negativen Sols verständlich macht.

2. Durch kolorimetrische Messungen konnte gezeigt werden, dass das Sulfat, Phosphat und Arseniat des Molybdänblaus mit maximaler Farbstärke entstehen, wenn das zur Bildung verwendete Molybdän-sulfat die mittlere Wertigkeitsstufe von 5,67 besitzt.

3. Versetzt man eine gegebene Menge von Molybdänsulfat der optimalen Wertigkeitsstufe [$\text{Mo}(5,67)$] mit steigenden Mengen von Phosphorsäure, so beobachtet man eine Zunahme der Farbstärke des resultierenden Blaus, bis $1 \text{ PO}_4:12 \text{ Mo}$ erreicht ist. Maximale Farbstärke wird also erzielt, wenn zur Bildung des Blaus auf 1 PO_4 $4 \text{ Mo(V)} + 8 \text{ Mo(VI)}$ verwendet werden.

Auf Grund dieser Befunde wurde eine Konstitutionsformel für das Molybdänblausphosphat vorgeschlagen.

4. Bezogen auf die angewandte Menge Phosphorsäure wurde die stärkste Farbvertiefung mit Subphosphat erhalten, wobei auch die Bildung des Blaus mit dieser Säure weitaus am schnellsten erfolgte.

Den HH. K. Ryffel, J. Maciak, G. Baumgartner und J. Murdzinsky, welche uns bei der Ausführung der analytischen Bestimmungen und der mehrfachen Kontrolle derselben unterstützt haben, möchten wir hier für ihre Mitwirkung bestens danken.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.
