

Zu A. Skrabals Publikation: „Von den chemischen Simultansystemen. Erwiderung an E. Abel“¹.

Von
E. Abel.

(Eingelangt am 16. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1951.)

Seitens der Herausgeber wurde mir freundlicherweise vor der Drucklegung Abschrift des Manuskriptes vorstehender „Erwiderung“ von A. Skrabal übermittelt. Ich möchte den Raum der Monatshefte nicht weiter in Anspruch nehmen, da ich annehme, daß die vorliegenden Veröffentlichungen es den Kollegen ermöglichen, sich selbst ein Urteil über den Gegenstand zu bilden.

Das Verhalten von Ammoniumthiomolybdat an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von
N. Konopik und E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In Fortsetzung unserer Versuche über die Reduzierbarkeit von Thio-salzen an der Hg-Tropfkathode¹ wurde Ammoniumthiomolybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, zunächst in 2 n NaOH als Grundlektrolyt, untersucht. Für Molybdat haben M. Stackelberg und Mitarbeiter² festgestellt, daß es weder in neutraler noch in alkalischer Lösung Stufen gibt.

Darstellung des Salzes: Nach G. Krüss³ wurde in eine ammoniakalische Lösung von Ammoniummolybdat H_2S bis zur beginnenden Kristallisation eingeleitet. Die erhaltenen, roten Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. — *Analyse.* Zur Bestimmung von Mo wurde das Salz mit verd. H_2SO_4 zersetzt, das erhaltene MoS_2 filtriert, geröstet und als MoO_3 gewogen. — Zur Ermittlung des NH_4 -Gehaltes wurde eine Einwaage mit Lauge gekocht, das entweichende NH_3 in überschüssige, gestellte HCl geleitet und mit Lauge zurücktitriert. — Der Schwefel wurde durch Brom-Wasser in alkalischer Lösung zu Sulfat oxydiert; dieses als BaSO_4 gefällt und gewogen.

¹ Mh. Chem. 82, 932 (1951).

² N. Konopik und E. Werner, Mh. Chem. 81, 1159 (1950).

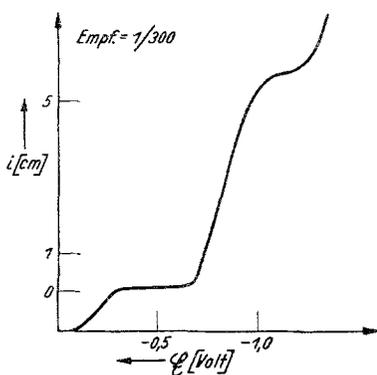
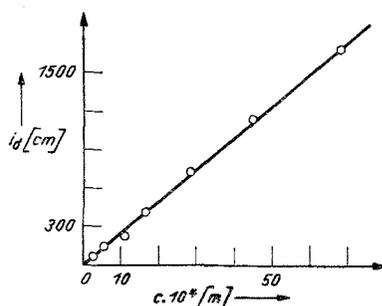
³ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. Essen 2, 59 (1939).

³ Liebigs Ann. Chem. 225, 28 (1884).

Tabelle 1.

	NH ₄	Mo	S
	Gew. %		
Ber. für (NH ₄) ₂ MoS ₄	13,86	36,87	49,27
Gef. im Mittel	13,83	36,56	49,19

Eine Aufnahme in 2 n NaOH zeigte bei einer Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ m an Thiomolybdat die Andeutung einer Welle bei $-1,5$ bis $-1,6$ V (geg. ges. K. E.), also praktisch beim Endstromanstieg des Grundelektrolyten. Durch Veränderung der Laugenkonzentration nach beiden Richtungen konnten keine Stufen erhalten werden. Nun wurde (NH₄)₂MoS₄ in verschiedenen, schwach sauren bzw. neutralen Grund-


 Abb. 1. $6,8 \cdot 10^{-3}$ m (NH₄)₂MoS₄ in 0,2 m Ba(OH)₂.

 Abb. 2. Abhängigkeit des Diffusionsstromes i_d von der Konzentration an Thiomolybdat.

elektrolyten untersucht (siehe weiter unten). In keinem Falle erhielten wir Stufen; doch ergab sich bei Anwesenheit von Thiomolybdat in allen Fällen eine deutliche Verschiebung des Grundstromanstieges zu weniger negativen Potentialwerten, und zwar erfolgte dieser um so weniger negativ, je niedriger das pH der Grundlösung war. Es hat den Anschein, als ob die Wasserstoffüberspannung an Hg durch die Anwesenheit von Thiomolybdat herabgesetzt wird.

Verwendete Grundlösungen: Acetatpuffer, pH = 4,7; Phosphatpuffer, pH = 5,9; 2 n NaCl; 2 n LiCl; 0,15 m K₂SO₄; 0,5 m BaCl₂; 0,15 m Na₂HPO₄; NH₃ + NH₄Cl. — Der Endanstieg ohne Thiomolybdat liegt mit Ausnahme des Acetatpuffers ($-1,5$ V) zwischen $-1,7$ bis $-1,9$ V. Nach Zusatz von Thiomolybdat begann der Endanstieg bei den schwach sauren Lösungen bei $-0,8$ bis $-0,9$ V; bei allen anderen bei $-1,2$ V (alle Werte gegen ges. K. E.). —

Analog zu demnächst hier zu veröffentlichenden Erfahrungen beim Schlipfeschen Salz sowie bei Na₂S₂ erwies sich schließlich 0,2 m Ba(OH)₂

als geeigneter Grundelektrolyt, dessen Endstromanstieg von $-1,8$ V durch Zusatz von Thiomolybdat nur relativ schwach verschoben wird. Bei einem mittleren Halbstufenpotential von $-1,4$ V konnten gut ausgebildete, im Bereich von $7 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ m *konzentrationsproportionale* Stufen erhalten werden (siehe Abb. 1 und 2, sowie die folgende Tabelle).

Tabelle 2.

Diffusionsstrom (cm)	1680	1140	720	400	214	132	66
Konzentration 10^4 m	68	44,5	28,2	16,6	11,1	5,5	2,75
$E_{1/2}$ (Volt geg. ges. K. E.)	1,45	1,41	1,40	1,37	1,36	1,39	1,39

Die reziproke Steigung im Diagramm $\log i/(i_a - i)$ gegen \mathcal{E}^4 beträgt im Mittel 57 mV; demnach könnte es sich hier um eine reversible 1-Elektronen-Reduktion handeln.

Pyrosulfurylfluorid.

Von

E. Hayek und W. Koller.

(Kurze Mitteilung.)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 22. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die den bekannten Schwefel-Sauerstoff-Chlorverbindungen analogen Fluorverbindungen sind bereits alle beschrieben worden mit Ausnahme des dem Pyrosulfurylchlorid entsprechenden Fluorides $S_2O_5F_2$. Als aussichtsreichste Darstellungsmethode bietet sich die der üblichen Gewinnung der Chlorverbindung analoge Umsetzung von SO_3 mit flüssigen Fluoriden an. Die Auswahl an solchen ist jedoch viel kleiner als bei den Chloriden, da die Fluoride meist leichter oder schwerer flüchtig sind als diese oder sich aus anderen Gründen für diese Umsetzung nicht eignen.

Wir fanden im Antimonpentafluorid ein geeignetes Ausgangsprodukt, welches beim Auftropfen auf SO_3 unter heftiger Reaktion (Rückfluß-

⁴ Mit \mathcal{E} bezeichnen wir die direkt am Polarogramm abgelesenen Potentialwerte. Diese beziehen sich nicht wie in der früheren Arbeit (loc. cit.) auf das Bodenquecksilber — in Thiomolybdatlösungen nimmt dieses ebenfalls stark negative Werte an —, sondern auf eine Cd, Hg/ges. $CdSO_4$ -Bezugselektrode ($-0,614$ V gegen ges. K. E.), die sich für unsere Zwecke als besonders geeignet erwiesen hat.