

Zwei Phosphormolybdänverbindungen.

Von

F. MAWROW.

Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. MUTHMANN die unterphosphorige Säure als Mittel zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers,¹ sowie auch des Wismuts² angewendet. Noch damals haben wir die Einwirkung derselben Säure auf Ammoniummolybdat untersucht und fanden, daß das Ammoniummolybdat durch H_3PO_2 zu niederen Oxyden reduziert wird, ohne weitere quantitativen Bestimmungen zu machen.

Ich unterwarf diese reduzierende Wirkung der unterphosphorigen Säure auf Ammoniummolybdat einer genauen Untersuchung und möchte die Ergebnisse derselben kurz mitteilen.

Versetzt man eine konzentrierte Ammoniummolybdatlösung mit wenig H_3PO_2 , so färbt sich die Lösung bald blau und nach kurzem Erwärmen scheidet sich eine blaue Masse, welche in H_2O mit blauer Farbe löslich ist. Diese blaue Masse beim Absaugen und Trocknen auf Thonteller erwies sich ammoniakhaltig. Versetzt man eine Ammoniummolybdatlösung mit Überschuß von H_3PO_2 und erwärmt, so färbt sich die Lösung zuerst blau, dann grün und erstarrt, wenn sie sehr konzentriert geworden ist, beim Abkühlen, zu einer grünen Masse, welche in H_2O mit grüner Farbe löslich ist.

Versetzt man dagegen eine mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuerte Ammoniummolybdatlösung mit H_3PO_2 und schwach erwärmt, so färbt sich die Lösung blau oder grün, — das hängt von der Menge der H_3PO_2 ab; in einem Überschuß von H_3PO_2 geht die Farbe in grün über — und bedeckt sich die Flüssigkeit mit kupferfarbigen Schuppen, welche bald auf den Boden absetzen.

¹ *Z. anorg. Chem.* **11**, 268.

² *Z. anorg. Chem.* **13**, 209.

Beim Waschen des Niederschlages mit H_2O bis HCl frei war, sah er violett aus und bestand aus kupferfarbigen glänzenden Schuppen. Ich hielt den Niederschlag für ein niederes Oxyd des Molybdäns, doch erwies er sich phosphorhaltig aber ammoniakfrei. Er ist in kaltem H_2O sehr schwer mit grüner Farbe löslich; beim langen Stehen der Lösung an der Luft (schneller beim Erwärmen) wird sie schön blau. Kocht man die violette Substanz mit H_2O , so löst sie sich im Anfang mit grüner Farbe, welche schnell in dunkelblaue übergeht. Die violette Substanz mit KOH oder $NaOH$ übergossen, zersetzt sich unter Abscheidung eines gelbbraun, nach dem Stehen olivengrün werdenden Niederschlages. Mit NH_3 erleidet die Substanz dieselbe Zersetzung. Die Substanz ist in verdünnter H_2SO_4 , auch beim Erwärmen, kaum löslich, in konzentrierter H_2SO_4 löst sie sich in der Kälte mit schön blauer Farbe, welche beim Erwärmen oder Versetzen mit H_2O gelbbraun wird. In konzentrierter HCl löst sich die Substanz beim Erwärmen mit grüner Farbe, mit HNO_3 oxydiert sie beim Erwärmen und giebt eine farblose Lösung. Beim Erhitzen der Substanz auf Platinblech verpufft wie Schießpulver und läßt eine graue Masse zurück.

Die Substanz wurde mehrere Male dargestellt und analysiert. Unter dem Mikroskop sah die Substanz ganz einheitlich aus, doch war keine deutliche Krystallisierung zu bemerken. Die Substanz nach dem Auswaschen mit H_2O , bis das Waschwasser keine Reaktion auf Cl gab, wurde auf Thonteller über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet und analysiert.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde mit HNO_3 oxydiert, das Molybdän mit H_2S als MoS_3 gefällt und nach der Methode von FRIEDHEIM bestimmt. Das Filtrat wurde, auf Wasserbad eingengt, in einer Druckflasche mit rauchender HNO_3 mehrere Stunden auf Temperatur $150-170^\circ$ erwärmt, die HNO_3 -Lösung bis zum Trocknen eingedampft und die H_3PO_4 als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und geglüht. Für die Bestimmung des Phosphors wurde nach folgender Weise verfahren: Die Substanz in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden bei 150° mit HNO_3 erwärmt, die Lösung bis zum Trocknen eingedampft, im warmen NH_3 gelöst und die H_3PO_4 wieder als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und geglüht. Das Oxydieren des Filtrats sowie auch der Substanz bei gewöhnlichem Druck auf Wasserbad erwies sich für das Phosphor unvollständig und die Analysen ergaben immer zu wenig Phosphor.

Die Analysen nach der oben beschriebenen Weise ausgeführt, ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1070	0.0678 MoO ₃	42.24 % Mo
0.1300	0.0818 MoO ₃	41.93 „ Mo
0.2066	0.1308 MoO ₃	42.21 „ Mo
0.1188	0.0750 MoO ₃	42.19 „ Mo
0.1356	0.0854 MoO ₃	41.98 „ Mo
0.1610	0.1154 Mg ₂ P ₂ O ₇	20.01 „ P
0.3646	0.2538 Mg ₂ O ₇ P ₂	19.44 „ P
0.1252	0.0882 Mg ₂ O ₇ P ₂	19.67 „ P
0.1833	0.1295 Mg ₂ O ₇ P ₂	19.72 „ P
0.1228	0.0058 H ₂ O	4.72 „ H ₂ O*
0.1013	0.0047 H ₂ O	4.63 „ H ₂ O.

Im Mittel: 42.11 % Mo, 19.71 % P und 4.67 % H₂O.

* (Gefunden beim Trocknen der Substanz bei 115—120°.)

Das Molybdän steht zu dem P annähernd im Verhältnis 5 : 7. Rechnet man das P auf unterphosphoriger Säure um, bleibt der Rest als Sauerstoff und H₂O und steht das Molybdän zum Sauerstoff annähernd im Verhältnis 5 : 8. Aus diesen Verhältnissen läßt sich annähernd die Formel Mo₅O₈(H₃PO₂)₇·3H₂O aufstellen.

Berechnet für Mo ₅ O ₈ (H ₃ PO ₂) ₇ ·3H ₂ O:	Gefunden:
42.70 % Mo	42.11 % MO
19.30 „ P	19.71 „ P
4.81 „ H ₂ O	4.67 „ H ₂ O.

Die Analysen stimmen nicht recht befriedigend; es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, daß die Substanz amorph erhalten wird und nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Daß das P als unterphosphorige Säure in der Substanz enthalten ist, zeigen die reduzierenden Eigenschaften derselben. Erwärmt man die Substanz mit CuSO₄, scheidet sich Cu, mit AgNO₃, Silber ab.

Das salzsäurehaltende Filtrat von der violetten Substanz giebt mit CuSO₄ noch in der Kälte CuCl.

Wie es oben gesagt wurde, löst sich die violette Substanz beim Erwärmen mit H₂O mit grüner Farbe, welche sehr schnell in tiefblaue übergeht. Die blaue Lösung giebt weder mit Alkohol noch mit Äther einen Niederschlag. Beim starken Abkühlen der Lösung und Umschütteln erstarrt sie zu einer blauen Masse, welche beim Ab-

saugen auf einem Filter oder auf Thonteller wieder in Lösung geht. Beim Eindampfen der Lösung in einem Trockenkasten bei 90—95° bleibt eine blaue Masse zurück, welche in H₂O und Alkohol mit blauer Farbe löslich ist. Beim Erhitzen der Substanz auf Platinblech verpufft sie wie Schiefspulver und läßt ähnliche graue Masse zurück, wie bei der violetten Substanz.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1093	0.0642 MoO ₃	39.15 % Mo
0.1093	0.0776 Mg ₃ P ₂ O ₇	19.82 „ P
0.1030	0.0607 MoO ₃	39.28 „ Mo
0.1030	0.0728 Mg ₃ P ₂ O ₇	19.75 „ P
0.1435	0.0845 MoO ₃	39.19 „ Mo
0.1672	0.0984 MoO ₃	39.19 „ Mo
0.1432	0.1014 Mg ₃ P ₂ O ₇	19.77 „ P
0.1754	0.0328 H ₂ O	2.07 „ H.

Im Mittel 39.20% Mo, 19.78% P und 2.07% H.

Das Molybdän steht zum P annähernd im Verhältnis 5 : 8. Rechnet man das P auf unterphosphoriger Säure um, so bleibt der Rest als O und steht das Molybdän zum Sauerstoff im Verhältnis 5 : 14. Die gefundene Menge Wasserstoff entspricht auf 8(H₃PO₂) und einem Molkül H₂O. Aus diesen Verhältnissen läßt sich die Formel aufstellen: Mo₅O₁₃(H₃PO₂)₈.H₂O.

Berechnet für Mo ₅ O ₁₃ (H ₃ PO ₂) ₈ .H ₂ O:	Gefunden:
Mo = 38.89 %	39.20 %
P = 20.09 „	19.72 „
H = 2.10 „	2.07 „

Die blaue Lösung wirkt stark reduzierend und scheidet aus CuSO₄ beim Erwärmen Cu, aus AgNO₃ noch in der Kälte Ag, aus HgCl₂, HgCl und Hg ab. Diese reduzierenden Eigenschaften der Lösung zeigen, daß das P als H₃PO₂ in der Verbindung enthalten ist. Die mit H₂SO₄ versetzte blaue Lösung wird durch KMnO₄ entfärbt und die farblose Lösung entfärbt noch lange Zeit das KMnO₄, doch geht die Reaktion so langsam vor sich, sogar beim Erwärmen, daß eine genaue Bestimmung des O nicht möglich war.

Die blaue Lösung giebt mit KOH, NaOH, NH₃, Na₂CO₃ gelbbraune Niederschläge, mit (NH₄)₂CO₃ und NH₄Cl blaue Niederschläge, leicht löslich in H₂O. Die Lösung giebt noch mit BaCl₂, Pb(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃ blaue Niederschläge, von denen der Bariumniederschlag in

Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, während Pb- und Bi-Niederschläge in H_2O fast unlöslich sind und Pb und Bi enthalten. Diese Niederschläge werde ich einer genauen Untersuchung unterwerfen und hoffe, bald näheres darüber mitteilen zu können.

Ob die oben beschriebenen Verbindungen die gegebenen Formeln haben, möchte ich mit Sicherheit nicht behaupten, doch bin ich sicher, daß sie keine Verbindungen der Molybdänsäure sind, sondern — der Oxyde des Molybdäns, welche wenig O enthalten als Molybdänsäure. Ich möchte noch bemerken, daß bei diesen zwei Phosphormolybdänverbindungen die Menge des P weit größer ist, als bei allen bis jetzt bekannten Phosphormolybdänverbindungen.

Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laborat. des Staatsgymnas. „Prinz Boris“.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1901.