

*Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze.*Von **Franz Ullik**,

Assistenten an der technischen Hochschule in Graz.

Seit der umfassenderen Arbeit von Svanberg und Struve über die Verbindungen der Molybdänsäure haben sich einige Chemiker nur gelegentlich mit der Untersuchung verschiedener Salze beschäftigt, während die Verbindungen der, der Molybdänsäure so nahestehenden Wolframsäure das Interesse der Forscher in höherem Grade erregt zu haben scheinen. Es war hiemit zu erwarten, daß ein eingehendes Studium der Verbindungen der Molybdänsäure noch so manche wichtige Aufschlüsse über das Verhalten dieser interessanten Säure zu Tage fördern könnte, und ich unternahm daher über Aufforderung des Herrn Prof. Dr. Gottlieb vorliegende Arbeit.

Als Material zu den Untersuchungen wurde Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnth'n benützt und aus diesem das gewöhnliche Ammonsalz als Ausgangspunkt für anderweitige Verbindungen dargestellt. Zur Verarbeitung des Minerals wurde keine der bisher bekannten Methoden angewendet, sondern dessen Zersetzung mittelst Salzsäure bewerkstelligt, welches Verfahren mancherlei, zu seinen Gunsten sprechende Vortheile darbietet. Die Anwendung der Schwefelalkalimetalle zur Aufschließung des Gelbbleierzes ist bei Verarbeitung größerer Mengen, höchst lästig, unbequem und zeitraubend. Ähnliches gilt von dem Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien. Besser ist noch die Behandlung mit Schwefelsäure, am praktischesten erwies sich aber die Zersetzung mittelst Salzsäure.

Die Vortheile der letzteren Methode bestehen darin, daß sie, weil käufliche, rohe Salzsäure zu Verwendung kommt — obschon man beträchtliche Quantitäten derselben verbraucht — am wenigsten kostspielig ist, in verhältnißmäßig kürzester Zeit zu einem reinen Präparate führt und gestattet, ziemlich große Mengen des Materials auf einmal in Arbeit zu nehmen. Um reines Ammonsalz nach dieser Methode zu gewinnen, wurde auf folgende Weise verfahren;

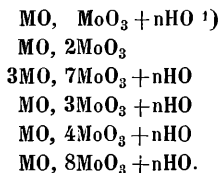
Das Gelbbleierz, welches sehr viel Gangart (vorwiegend aus kohlen saurem Kalk bestehend) enthielt, wurde zunächst mit sehr stark verdünnter Salzsäure behandelt, um den größten Theil des Kalkes wegzuschaffen, der Rückstand sodann mit einem großen Überschuß von roher Salzsäure gekocht. Dabei bildet sich Chlorblei und die Molybdänsäure löst sich in der Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, indem eine theilweise Reduction eintritt. Die erhaltene blaue Lösung wurde abgegossen, durch Abdampfen concentrirt, wobei das noch gelöste Chlorblei größtentheils herauskrystallisirte, von letzterem durch Abgießen getrennt, zur möglichst vollständigen Entfernung des Bleies mit etwas Schwefelsäure versetzt, und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft und, sobald es dickflüssig zu werden begann, Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzugefügt, um die Oxydation der blauen Verbindung zu bewirken, zu welchem Zwecke eine, verhältnißmäßig sehr geringe Menge der letzteren Säure ausreicht. Dann wurde die Masse vollständig zur Trockene gebracht, die so gewonnene rohe Molybdänsäure mit roher Ammoniakflüssigkeit im Überschuß behandelt, die Lösung von dem geringen, größtentheils, aus Eisenoxyd und Thonerde bestehenden Rückstand abfiltrirt. Diese Lösung ist gewöhnlich noch etwas blau gefärbt. Versetzt man sie mit sehr wenig Schwefelammonium und läßt sie einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlages. Dampft man sie nun bis zur Krystallisation ein, so resultirt beim Erkalten das gewöhnliche Ammonsalz, welches durch ein höchstens zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und fast vollständig frei von Phosphorsäure erhalten wird. Aus der Mutterlauge läßt sich durch abermaliges Abdampfen und Umkrystallisiren noch eine ansehnliche Menge reinen Salzes gewinnen. Es ist nicht immer nöthig die Lösung des Salzes vollständig zu entfärben, da eine geringe blaue Färbung beim Abdampfen von selbst verschwindet und auf die Reinheit des Salzes keinen nachtheiligen Einfluß ausübt. Daß das Salz so schnell fast vollständig phosphorsäurefrei erhalten werden kann, mag seinen Grund darin haben, daß in der Gangart des Erzes als Begleiterin des kohlen sauren Kalkes, kohlensaure Magnesia vorkommt, wodurch Magnesia in die Lösung der Molybdänsäure gelangt, und bei Behandlung der rohen Säure mit Ammoniakflüssigkeit, phosphorsaure Ammonmagnesia gebildet wird, die im Rückstande bleibt. Daß Magnesia in der Lösung des rohen molybdänsauren Ammon's enthalten

war, zeigte sich bei der Verarbeitung der letzten Mutterlaugen, indem bei dem Auskrystallisiren der letzten Antheile des Ammonsalzes, eine geringe Menge von Krystallen auftrat, die in Form und Eigenschaften sich auffallend von den Krystallen jenes Salzes unterschieden. Sie zeigten sich zusammengesetzt aus Magnesia, Ammon, Molybdänsäure und Schwefelsäure. Ich werde weiterhin Gelegenheit haben, über diese merkwürdigen Krystalle noch einiges mitzutheilen.

Die reine Säure wurde aus dem Ammonsalz dadurch erhalten, daß das zerriebene Salz, in Portionen von 8 bis 10 Grammes in flachen Porzellanschalen zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, mehrere Stunden lang, unter häufigem Umrührem erhitzt wurde, bei einer Temperatur, welche Rothglühhitze nicht erreichte. Nur so gelingt es, eine so hell als möglich gefärbte Säure darzustellen. Erhitzt man zu kurze Zeit, so ist das Product, da Anfangs eine partielle Reduction eintritt, mehr oder weniger dunkel graugrün gefärbt. Blendend weiß ist die reine Säure nicht, sondern zeigt, auch bei der sorgfältigsten Bereitung, immer einen Stich in's Gelbgrüne oder Graugrüne.

Es war mir zunächst darum zu thun, die Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse der Molybdänsäure mit Basen kennen zu lernen, Näheres über den eigentlichen Charakter derselben zu erfahren, und zu sehen, ob dieselbe in mehreren Modificationen auftritt.

Es lassen sich für die bisher von Anderen und mir dargestellten Salze der Molybdänsäure nachstehende Typen aufstellen:



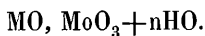
Ich bemerke, daß ich mich hiebei, wie auch in der Folge bei Anführung des Thatsächlichen über die einzelnen Verbindungen, die ich in der aufgestellten Reihenfolge jener Typen abhandeln werde, der Äquivalentenformeln<sup>2)</sup> bediene, und am Schlusse einige theoretische Betrachtungen anknüpfen werde.

<sup>1)</sup> M = Metall.

<sup>2)</sup> Mo = 46, O = 8.

Nebst den Reihen von Salzen, welche den angegebenen allgemeinen Formeln entsprechen, gibt es noch mehrere Doppelsalze, die ich dann jenen folgen lasse.

### Salze nach der allgemeinen Formel:



Das Ammonsalz  $\text{NH}_4\text{O, MoO}_3$ . Wurde von Svanberg und Struve dargestellt. Es ist wenig beständig, verliert bei längerem Liegen Ammon und hinterläßt dann beim Auflösen im Wasser ein säurericheres Salz als schwer lösliches weißes Pulver.

Das Kalisalz  $\text{KO, MoO}_3$ . Svanberg und Struve erhielten dieses Salz durch Eintragen vor dreifachsaurem Salz in eine Lösung von Ätzkali in starkem Weingeist, und Krystallisirenlassen der ausgeschiedenen öligen Masse über Schwefelsäure.

Ich stellte das Salz dar, indem ich Molybdänsäure und kohlen-saures Kali zu gleichen Äquivalenten zusammenschmolz, die geschmolzene Masse in heißem Wasser löste, nach dem Erkalten die Lösung von dem dabei ausgeschiedenen sauren Salz trennte, und über Schwefelsäure verdunsten ließ. Dieses saure Salz habe ich nicht näher untersucht.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind gewöhnlich mikroskopisch klein; mitunter erhielt ich größere, mit freiem Auge deutlich erkennbare. Sie wurden durch wiederholtes Pressen zwischen Fließpapier von der anhängenden Mutterlauge befreit. Ich kann die Angaben von Svanberg und Struve<sup>1)</sup> über die Eigenschaften des Salzes bestätigen. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfließlich, schmilzt erst bei sehr starker Rothglühhitze, und das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer kaum merkbar krystallinischen Masse, die nach dem vollständigen Erkalten in ein feines weißes Pulver zerfällt. Es ist dies dieselbe Erscheinung, wie sie das geschmolzene zweifachchromsaure Kali zeigt, und welche Mitscherlich durch die nach verschiedenen Richtungen hin ungleiche Zusammenziehung der Krystalle erklärt.

Svanberg und Struve nahmen  $\frac{1}{2}$  Äquivalent Wasser in dem Salze an. Es dürfte jedoch entschieden als wasserfrei anzunehmen

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. XLIV. 265.

sein, da ich eine so geringe Menge Wasser darin fand, daß dasselbe jedenfalls als mechanisch eingeschlossenes zu betrachten ist.

0·6107 Grm. des Salzes gaben	0·0121 Grm. Wasser,	welches 1·982 Pct. entspricht
0·8476	0·0131	1·545
0·6095	0·0068	1·115 „

Der Wassergehalt ist daher ziemlich veränderlich und die höchste darin gefundene Menge entspricht bloß  $\frac{1}{4}$  Äquivalent.

Die Kalibestimmung<sup>1)</sup> gab folgende Resultate:

- I 0·5986 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0·4468 Grm. schwefelsaures Kali entsprechend 0·2416 Grm. Kali.
- II. 0·8345 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0·6147 Grm. schwefelsaures Kali entsprechend 0·3324 Grm. Kali.

In Procenten:

	I.	II.	Mittel
Kali	. 40·360	39·832	40·096

Die Formel  $KO, MoO_3$  verlangt 40·222 Proc. Kali.

1) Bezüglich der Analyse der molybdänsauren Salze und der Bestimmung der Molybdänsäure will ich bemerken, daß, wie bekannt, die Bestimmungsmethoden dieser Säure unzuverlässig sind. Ich habe mehrfache Versuche angestellt, eine genaue, verlässliche Methode aufzufinden, allein ohne Erfolg; deßhalb zog ich es vor, in den Salzen bloß alle andern Bestandtheile, außer der Molybdänsäure, mit größter Sorgfalt zu bestimmen. Was speciell die Alkalisalze anbelangt, so wurde bei denselben die Abscheidung der Molybdänsäure in folgender Weise vorgenommen: Das Salz wurde, nachdem durch mäßiges Glühen der Wassergehalt bestimmt war, mit Hilfe von Ammoniakflüssigkeit gelöst, was selbst bei den säurereichen Salzen ziemlich leicht geschieht, die Lösung mit Salzsäure im Überschuß versetzt, zum Sieden erhitzt, dann Schwefelammonium bis zum Vorwalten hinzugefügt, endlich nochmals Salzsäure in ziemlichen Überschuß zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Dekantation mit heißem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, und schließlich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockene abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt, und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz muß vollkommen weiß sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

Delafontaine<sup>1)</sup> gibt an, das Kalisalz  $\text{KO}, \text{MoO}_3 + 5\text{HO}$  durch Zusammenschmelzen gleicher Äquivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in großen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene, wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen auftretende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit jenem angeblichen Kalisalze Delafontaine's überein.

Das Natronsalz  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ . Dieses, schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein, in kleinen spitzen Rhomboedern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in letzterer Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von Lösungen beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich größere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als schiefe rhombische Tafeln erkennbar waren und ausgezeichneten Perlmutterglanz besaßen. Es gleicht im Äußern ganz dem analog zusammengesetzten Wolframsäuresalz  $\text{NaO}, \text{WO}_3 + 2\text{HO}$  und dürfte jedenfalls damit isomorph sein. Das letztere Salz zeigt dieselben rhombischen Tafeln als Krystallform und denselben ausgezeichneten Perlmutterglanz; nur scheint es leichter in größeren Krystallen erhalten werden zu können als das Molybdänsäuresalz.

Dieses entsteht nicht bloß beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Molybdänsäure und kohlensaurem Natron, Auflösen der geschmolzenen Masse u. s. w. oder Auflösen der Säure in der Lösung einer entsprechenden Menge kohlensauren Natrons, sondern bildet sich auch aus jedem säurereicheren Salze, wenn man eine Lösung des letztern mit kohlensaurem Natron bis zur Sättigung versetzt. Auch tritt es auf bei der, betreffenden Ortes angeführten

---

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. XCV. 138.

Bildung des Salzes  $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$  aus säurereichen Salzen, wobei es nach jener Verbindung aus der Mutterlauge anschießt.

Ein auf diese Weise gewonnenes Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0·7745 Grm. lieferten 0·1147 Grm. Wasser und 0·4579 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1999 Grm. Natron.

Es enthielt somit

14·81 Proc. Wasser und 25·81 Proc. Natron.

Die Formel  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  verlangt

15·12 Proc. Wasser und 26·05 Proc. Natron.

Bei 100 Grad getrocknet, verliert es sämtliches Wasser; denn

0·5484 Grm. verloren bei 100 Grad 0·0804 Grm. an Gewicht, was 14·7 Proc. entspricht.

Das Magnesiumsalz  $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ . Durch Kochen von Magnesia alba mit Molybdänsäure und Wasser, filtriren und Abdampfen der Lösung, erhielt Struve <sup>1)</sup> ein Salz mit 5 Äquivalenten Wasser. Durch gleiche Behandlung der Molybdänsäure, jedoch freiwilliges Verdunsten der Lösung, erhielt ich ein Magnesiumsalz, welches ganz analog der schwefelsauren Magnesia zusammengesetzt ist. Es krystallisirt in schönen, glasglänzenden, dünnen zu Drusen vereinigten Prismen, die sehr viel Ähnlichkeit haben mit dem feinkrystallisirten Bittersalz. Es verwittert an der Luft ungemein leicht und läßt sich in verschlossenen Gefäßen auch nicht lange Zeit unverändert aufbewahren; es beginnt darin nämlich bald feucht zu werden, und die Krystalle sinken zu einer unansehnlichen Masse zusammen. In kaltem und heißem Wasser ist es leicht löslich. Beim Glühen verliert es das Wasser, ohne zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich das wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Freiwerden von Wärme im Wasser wieder auf.

Die Magnesia wurde in diesem Salze, sowie auch in allen andern Magnesiumsalzen der Molybdänsäure bestimmt durch directe Fällung aus der Lösung als phosphorsaure Ammonmagnesia.

1) Journ. f. pract. Chem, LXI. 453.

Bei der Analyse gaben:

- I. 0·6865 Grm. des kryst. Salzes 0·2785 Grm. Wasser und 0·2528 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0·0911 Grm. Magnesia.  
 II. 0·8846 von einer zweiten Bereitung gaben 0·3615 Grm. Wasser und 0·3279 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0·1181 Grm. Magnesia.  
 III. 1·1467 desselben Salzes gaben 0·4670 Grm. Wasser.

In Procenten enthielt es somit:

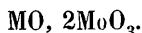
	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	. 13·27	13·35	—	13·31
Wasser .	. 40·568	40·865	40·725	40·719.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
MgO	13·072	13·31
MoO <sub>3</sub>	45·751	—
7HO	41·177	40·719.

Ich hegte die Vermuthung, daß sich dieses Salz vielleicht analog der schwefelsauren Magnesia verhalten könnte, nämlich mit den entsprechenden Kali- und Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden im Stande sei. Die Versuche zeigten, daß die molybdänsaure Magnesia wirklich solche Doppelsalze liefern kann, welche deßhalb interessant sind, weil sie auf Analogien zwischen Molybdänsäure und Schwefelsäure noch mehr aber zwischen Molybdänsäure und Chromsäure hindeuten. Ich werde das Nähere über diese Doppelsalze nach Abhandlung der einfachen Salze geben.

**Salze nach der allgemeinen Formel:**



Das Natronsalz NaO, 2MoO<sub>3</sub>. Svanberg und Struve<sup>1)</sup> erhielten beim Zusammenschmelzen von kohlen-saurem Natron mit Molybdänsäure in dem Äquivalentenverhältniß 1:2 eine, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die durch Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle zerfiel. Sie berücksichtigten diese Krystalle nicht

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. XLIV. 277.



weiter, sondern lösten sie in heißem Wasser auf, und erhielten ziemlich schwierig ein zweifach saures Salz, das nach ihren Angaben 1 Äquivalent Wasser enthält. Ich habe jene Krystalle untersucht und gefunden, daß sie wasserfreies zweifach molybdänsaures Natron sind.

I. 0·9293 Gr. gaben 0·385 Gr. schwefels. Natr., entsprechend 0·1681 Gr. Natr.  
 II. 0·8833                      0·3721                      „                      0·1625 „

In Procenten:

	I.	II.	Mittel
Natron	. 18·088	18·396	18·242.

Die Formel  $\text{NaO}, 2\text{MoO}_3$  verlangt 18·128 Proc. Natron.

Ich habe jedoch dieses Salz noch auf anderem Wege erhalten, welcher ein interessantes Verhalten der Molybdänsäure erkennen läßt. Diese verhält sich gegen schmelzendes salpetersaures Natron ähnlich wie das Schwefelsäurehydrat gegen dasselbe Salz, insoferne sie nämlich durch Austreiben der Hälfte der Salpetersäure zweifachsaures Salz bildet. Trägt man in schmelzendes salpetersaures Natron, welches nicht stärker erhitzt wird als eben zum Schmelzen ausreicht, Molybdänsäure ein (Auf 1 Äquivalent salpetersaures Natron, 1 Äquivalent Molybdänsäure), so wird nicht alle Salpetersäure ausgetrieben, sondern bloß die Hälfte. Beim Erkalten bemerkt man in der erstarrenden Masse die Bildung kleiner nadelförmiger Krystalle, die nach dem Behandeln mit Wasser und Wegwaschen des unzersetzten Salpeters zurückbleiben. Diese Krystalle sind das zweifachsaure Salz, stellen kleine seidenglänzende Nadeln dar, sind wasserfrei, und lösen sich in kaltem sowohl als heißem Wasser nur schwierig und erst bei lang anhaltender Digestion auf. Bei schwacher Rothglühhitze schmelzen sie zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

0·8133 Grm. gaben 0·3357 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1466 Grm. Natron, entsprechend 18·025 Proc. Natron.

0·9505 Grm. gaben 0·3915 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1709 Grm. Natron, entsprechend 17·980 Proc. Natron.

Im Mittel enthält also dieses Salz 18·002 Proc. Natron.

Die Formel  $\text{NaO}, 2\text{MoO}_3$  verlangt 18·128

Ganz gleich, wie gegen salpetersaures Natron, verhält sich die Molybdänsäure gegen salpetersaures Kali. Es bleibt ebenfalls die

Hälfte des Salpeters unzerlegt, und nadelförmige Krystalle treten auf, die ohne Zweifel das Salz  $\text{KO}, 2\text{MoO}_3$  sind. Ich kann leider keine analytischen Daten darüber liefern, da es mir bisher nicht möglich war, das Salz rein zu erhalten, und zwar aus dem Grunde, weil es bei der zur Entfernung des unzersetzten Salpeters nothwendigen Behandlung mit Wasser so rasch unter Bildung von dreifachsaurem Salz zersetzt wird, daß eine Reindarstellung nicht gelingt.

---

**Salze nach der allgemeinen Formel:**



Hierher gehören mehrere, schon lange bekannte Salze, denen aber bisher eine ganz andere Zusammensetzung zugeschrieben wurde. Gestützt auf die Analogie der Molybdänsäure mit der Wolframsäure, für welche ich, nebenbei bemerkt, später noch mehrfache Belege liefern werde, und auf die Ergebnisse der Analysen, haben schon einige Forscher darauf hingewiesen, daß die Annahme obiger Formel für gewisse Salze der Molybdänsäure den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit besitze. So hat Lotz<sup>1)</sup> in seiner Untersuchung der wolframsauren Salze darauf aufmerksam gemacht, daß die für das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz und gewisse andere von Svaberg und Struve und Zenker dargestellten Alkalisalze der Molybdänsäure gefundene Zusammensetzung obiger Formel am nächsten komme. In neuester Zeit hat Delafontaine<sup>2)</sup> gezeigt, daß die Resultate der Analysen jener Salze am besten mit dieser für die gewöhnlichen wolframsauren Salze allgemein angenommenen Formel stimmen. Ich war deshalb darauf bedacht, zur Bekräftigung dieser Ansicht die Analysen bereits bekannter Salze dieser Gruppe durch weitere, mit größter Sorgfalt angestellte zu vermehren, und wo möglich, neue Glieder der Reihe darzustellen.

Das Ammonsalz  $3\text{NH}_4\text{O}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$ . Es ist dies das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz, welches man, und zwar stets von gleicher Zusammensetzung, erhält, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit freiwillig verdunsten läßt,

---

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. XCI. 53 u. 59.

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chem. XCV. 136.

oder bis zur Krystallisation eindampft. Svanberg und Struve gaben ihm die Formel:



Ich muß bemerken, daß ich bei allen bisher bekannt gewordenen Analysen dieser Verbindung vergebens eine Ammonbestimmung suchte.

Das zu den Analysen von mir verwendete Salz wurde mit größter Sorgfalt dargestellt, und auf seine Reinheit geprüft.

I. 2·2998 Grm. des Salzes	gaben 1·8716 Grm. Molybdänsäure.
II. 1·1061	desselben Salzes 0·8972
III. 0·9071	„ „ „ 0·7371 „ „
IV. 2·5641	von einer zweiten Bereitung gaben 2·0882 Grm. Molybdäns.
V. 1·9643	„ „ dritten „ „ 1·5976 „ „
VI. 1·1173	von derselben Bereitung wie I, II und III gaben 1·2237 Grm. Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0·1425 Grm. $\text{NH}_4\text{O}$ .
VII. 0·8804	desselben Salzes gaben 0·9510 Grm. Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0·1108 Grm. $\text{NH}_4\text{O}$ .
VIII. 0·7940	von anderer Bereitung gaben 0·8670 Grm. Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0·1010 Grm. $\text{NH}_4\text{O}$ .
IX. 0·9120	desselben Salzes gaben 0·9880 Grm. Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0·1150 Grm. $\text{NH}_4\text{O}$ .

Es enthält daher das Salz in Proc.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Molybdänsäure	81·380	81·113	81·258	81·439	81·331	81·304
Ammon	12·754	12·585	12·720	12·609		12·667

Damit stimmt die Formel überein:

	Berechnet	Gefunden
$3\text{NH}_4\text{O}$	12·913	12·667
$7\text{MoO}_3$	81·126	81·304
4HO	5·961	—

Zur Bestimmung der Molybdänsäure in I, IV und V wurde das gepulverte Salz im Platintiegel mäßig geglüht, so, daß eben der Boden des Tiegels zum schwachen Glühen kam. Obschon die Molybdänsäure bei Rothglühhitze flüchtig ist, hat man doch, beim Einhalten jener

Temperatur nicht im mindesten die Gefahr eines Verlustes zu befürchten. Ich habe mich davon überzeugt durch wiederholte Versuche mit gewogenen Mengen reiner Molybdänsäure, die ich, sogar stundenlang in obiger Weise erhitzte, ohne den geringsten Gewichtsverlust wahrzunehmen. In II und III bestimmte ich die Säure durch Glühen des Salzes mit einer überschüssigen gewogenen Menge vollkommen reinen und unmittelbar vor dem Versuch nochmals schwach geglühten Bleioxydes. Der Glührückstand, weniger dem angewandten Bleioxyd, gab dann die Menge der Säure. Die analytischen Resultate, welche fast alle Chemiker, die das gewöhnliche Ammonsalz untersuchten, angeben, stimmen so ziemlich mit einander überein; nur eine Angabe macht davon eine Ausnahme. Dr. Maly<sup>1)</sup> nämlich hat ein unter ganz gleichen Umständen dargestelltes Salz analysirt und von den bisherigen ganz auffallend verschiedene Resultate erhalten, nach welchen er für dasselbe die Formel  $\text{NH}_4\text{O}, 4\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  aufstellte. Da ich im Verlaufe meiner Untersuchungen auf kein derartiges Salz stieß, und durch oft wiederholtes Auflösen von Molybdänsäure in Ätzammoniak und Krystallisirenlassen stets ein Salz von constanter obiger Zusammensetzung erhielt, fühlte ich mich veranlaßt jenes angebliche vierfachsäure Salz einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es war mir dies möglich, da in der Präparatensammlung des Laboratoriums des Herrn Prof. Gottlieb jenes von Dr. Maly bereitete Salz vorhanden ist. Ich fand zunächst, daß es, im Platinschälchen längere Zeit stark geglüht, sich nicht wie ein reines Ammonsalz der Molybdänsäure vollständig verflüchtigte, sondern, selbst nach dem stärksten andauernden Glühen einen schmelzbaren deutlichen Rückstand hinterließ. Das Salz enthält nebst Ammon, Molybdänsäure und Wasser noch Natron und zwar letzteres in nicht unbeträchtlicher Menge, wie nachstehende quantitative Bestimmung zeigt:

1·638 Grm. des Salzes gaben 1·4088 Glührückstand (bei schwachem Glühen) und dieser, nach Abscheidung der Molybdänsäure mittelst Schwefelammonium und Salzsäure 0·2267 Grm. schwefelsaures Natron, welche 0·099 Grm. Natron entsprechen. Es enthält somit 6·042 proc. Natron. Dieser Natrongehalt stammt jedenfalls von der zur Bereitung des Salzes verwendeten Molybdänsäure her, die ohne Zweifel mit Natronsalz verunreinigt war.

---

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. LXXVIII. 326.

Das Natronsalz  $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$ . Dieses Salz wurde zuerst von Zenker<sup>1)</sup> dargestellt, durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron, und Versetzen mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Er stellte dafür die Formel:



auf. Delafontaine weist in seiner oben angeführten Abhandlung nach, daß die procentische Zusammensetzung des Salzes am besten der Formel  $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$  entspricht, welcher auch meine Bestimmungen sich am meisten nähern. Delafontaine gibt an, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung dieses Salzes, zwar große, aber fast völlig undurchsichtige Krystalle erhalten zu haben. Ich erhielt dies Salz immer in den schönsten Krystallen durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der zur Bildung des Salzes nöthigen Menge. Ein kleiner Überschuß von kohlensaurem Natron schadet nicht. Die bei freiwilliger Verdunstung aus dieser Lösung sich bildenden Krystalle waren stets vollkommen durchsichtig und erreichten oft eine Länge von zwei Zollen. Das Salz kann auch auf andere Weise erhalten werden, nämlich durch Behandlung von 1 Äquivalent des Salzes  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  mit 1 Äquivalent kohlensaurem Natron in wässriger Lösung.

- I. 1·1502 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0·288 Grm. Wasser und 0·3132 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1367 Grm. Natron.
- II. 1·6879 desselben Salzes gaben 0·4228 Grm. Wasser und 0·4403 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1923 Grm. Natron.
- III. 1·0364 wasserfreies Salz gaben 0·3723 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1625 Grm. Natron.
- IV. 0·7923 wasserfreies Salz gaben 0·2826 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1234 Grm. Natron.
- V. 1·1605 des krystallinischen Salzes von einer zweiten Bereitung gaben 0·2895 Grm. Wasser und 0·3100 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0·1354 Grm. Natron.
- VI. 1·1907 desselben Salzes gaben 0·2975 Grm. Wasser u. 0·3188 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1393 Grm. Natron.
- VII. 1·5662 des krystallisirten Salzes von anderer Darstellungsweise (aus dem Salze  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  erhalten) gaben 0·3990 Grm. Wasser und 0·4197 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1832 Grm. Natron.

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. LVIII. 486.

In Procenten enthält es demnach:

	I.	II.	V.	VI.	VII.	Mittel
Wasser .	25·039	25·049	24·946	24·985	25·475	25·098
Natron	11·890	11·392	11·667	11·691	11·697	11·667

Dies stimmt mit der Formel:

	Berechnet	Gefunden
3NaO	11·908	11·667
7MoO <sub>3</sub>	62·740	—
22HO	25·352	25·098

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	III.	IV.	Mittel
Natron	15·679	15·574	15·626

Die Formel 3NaO, 7MoO<sub>3</sub> verlangt 15·952 Proc. Natron.

Das krystallisirte Salz verwittert an der Luft, wobei es 8 Äquivalente Wasser verliert.

1·6200 Grm. des Salzes gaben, nachdem sie so lange an der Luft, vor Staub geschützt gelegen, bis das Gewicht constant blieb, einen Verlust von 0·1451 Grm. was 8·956 Procente Wasser oder 8 Äquivalenten entspricht.

Bei 100 Grad getrocknet, verliert es 21 Äquivalente Wasser.

0·9288 Grm. gaben, bei dieser Temperatur getrocknet, einen Verlust von 0·2235 Grm. gleich 24·06 Proc., was 21 Äquivalenten Wasser entspricht.

Das letzte Äquivalent geht zwischen 120 und 130 Grad fort.

Das Salz enthält kein durch Basen vertretbares Wasser. Behandelt man 1 Äquivalent in wässriger Lösung, mit 1, 2, 3 Äquivalenten kohlen-saurem Natron, so wird eine entsprechende Menge in einfach saures Salz verwandelt, während der andere Theil unverändert aus der Lösung krystallisirt. Nimmt man auf 1 Äquivalent des Salzes 4 Äquivalente kohlen-saures Natron so wird es vollständig in einfach-saures Salz übergeführt.

Das Kalisalz  $3\text{KO}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$ . Wurde zuerst von Svanberg und Struve dargestellt, welche dafür die Formel  $4\text{KO}, 9\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$  aufstellten. Delafontaine wies auf den Isomorphismus dieses Salzes mit dem gewöhnlichen Ammonsalze hin und zeigte, daß die Zusammensetzung besser der obigen Formel als der von Svanberg und Struve angenommenen entspricht.

Das Magnesiumsalz  $3\text{MgO}, 7\text{MoO}_3 + 20\text{HO}$ . Diese Verbindung war bisher nicht bekannt. Ich erhielt sie durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung des Salzes  $\text{MaO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ , welche mit der entsprechenden Menge Salpetersäure, nämlich auf 7 Äquivalente des letzteren Salzes 4 Äquivalente Salpetersäurehydrat, versetzt war. Es krystallisirt in kleinen, deutlichen Krystallen, welche dicktafelförmige schiefe Prismen sind, die sich gern um ein Centrum zu Drusen vereinigen. Es ist durchsichtig, glasglänzend, in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch leichter in heißem löslich, luftbeständig. Beim Erhitzen bis zur Rothglühhitze verliert es alles Wasser, ohne daß Molybdänsäure sich verflüchtigt. Das entwässerte Salz löst sich, wenn man es zuerst mit Ätzammoniak in der Wärme behandelt und dann Salzsäure hinzufügt, vollständig auf.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

- I. 0·8181 Grm. gaben 0·1981 Grm. Wasser und 0·1913 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0689 Grm. Magnesia.  
 II. 0·7898 von einer andern Bereitung gaben 0·1948 Grm. Wasser und 0·1899 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0684 Grm. Magnesia.  
 III. 1·1172 Grm. desselben Salzes gaben 0·2782 Grm. Wasser und 0·2568 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0925 Grm. Magnesia.

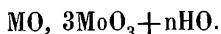
In Procenten enthält es also:

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	8·426	8·660	8·279	8·455
Wasser .	24·214	24·664	24·901	24·593

Daraus ergibt sich die Formel:

	Berechnet	Gefunden
$3\text{MgO}$	8·220	8·455
$7\text{MoO}_3$	67·123	—
$20\text{HO}$	24·657	24·593

### Salze nach der allgemeinen Formel:



Diese interessante, wohl charakterisirte Gruppe von molybdänsauren Salzen zeichnet sich dadurch aus, daß alle Glieder derselben, so wie sie sich aus ihren Lösungen abscheiden, abgesehen von der Farbe, ein gleiches äußeres Aussehen besitzen. Sie treten nämlich sämmtlich in blumenkohlenartigen Massen auf, welche aus lauter zusammenhängenden Warzen von verschiedener Größe gebildet sind. Unter der Loupe erkennt man deutlich eine radialfasrige Structur dieser Warzen, welche, wie die mikroskopische Beobachtung lehrt, durch die centrale Anordnung zahlreicher äußerst feiner nadelförmiger Krystalle entstanden ist. Die Massen zeigen einen Seidenglanz.

Aus verdünnten Lösungen setzen sich diese Salze gewöhnlich als voluminöse, flockige Niederschläge ab, die aus einer verfilzten Masse von wirr durcheinanderliegenden, nadelförmigen Krystallen bestehen. Die Salze dieser Gruppe haben ferner die allgemeine Eigenschaft, daß sie in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen ungemein leicht in heißem Wasser löslich sind.

Es gibt eine allgemeine Methode für die Darstellung der hieher gehörigen Salze. Sie bilden sich nämlich immer, wenn man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit Wasser und so viel Molybdänsäure kocht, daß von der letzteren eine ziemliche Menge ungelöst bleibt, filtrirt, und der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das geeignetste Verhältniß ist, auf 1 Äquivalent Basis im kohlensauren Salz, ungefähr 4 Äquivalente Molybdänsäure. Diese Lösungen enthalten eigentlich anders zusammengesetzte Salze, durch deren Zersetzung beim freiwilligen Verdampfen erst die dreifachsauren Salze entstehen. Ich erwähne dies hier nur flüchtig, und werde das Nähere darüber bei den vierfachsauren Salzen anführen.

Die dreifachsauren Salze entstehen auch, wenn man zur Lösung der andern säureärmeren molybdänsauren Salze irgend eine Säure hinzusetzt, wenn letztere nicht in großer Menge angewendet wird. In fast allen Lehrbüchern findet sich die Angabe, daß in den Lösungen der molybdänsauren Salze durch Zusatz einer Säure Niederschläge von Molybdänsäure entstehen, die sich im Ueberschuß der angewandten



Säure wieder auflösen. Nach meinen Erfahrungen sind diese Niederschläge niemals Molybdänsäure, sondern immer säurereiche Salze, und zwar in vielen Fällen die der hier zu betrachtenden Gruppe.

Bisher waren von diesen Salzen das Natron-, Kali- und Ammonsalz bekannt; es gelang mir die Reihe durch einige Glieder zu erweitern.

Das Natronsalz  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ . Svanberg und Struve<sup>1)</sup> stellten es zuerst dar, indem sie zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlenaurer Natronlösung, Salzsäure tropfenweise hinzusetzten, so lange, als sich der jedesmals gebildete Niederschlag beim Umschütteln wieder auflöste. Es schied sich dann das Salz in Form eines voluminösen Niederschlages ab, der aus lauter äußerst feinen nadelförmigen Krystallen bestand. Dies ist nicht die einzige Entstehungsweise dieser Verbindung und ich kann deren mehrere angeben. Am besten erhielt ich dieselbe durch Behandlung der Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte, und zwar so, daß ich beide Substanzen in dem Verhältnisse von 1 Äquivalent kohlensaurem Natron auf etwas mehr als 3 Äquivalente Molybdänsäure anwendete. Unter lebhaftem Aufbrausen entweicht die Kohlensäure und ein Theil der Molybdänsäure bleibt ungelöst. Nach dem Filtriren scheidet sich das Salz bei dem freiwilligen Verdampfen in der oben beschriebenen Form ab. Die Molybdänsäure muß sehr rein und eine solche sein, bei deren Darstellung keine starke Hitze angewendet wurde. Das Salz entsteht ferner, wenn man Molybdänsäure in eine kochende Lösung entweder von kohlensaurem Natron oder des Salzes  $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$  so lange einträgt, als sie sich noch löst, filtrirt und freiwillig verdampfen läßt. Auch erhält man dieselbe Verbindung, wenn man zur Lösung des Salzes  $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$  Essigsäure in ziemlichem Ueberschuß zusetzt und die Lösung sich selbst überläßt. Endlich entsteht das dreifachsaure Salz auch aus dem achtfachsaurem, wenn man zu dessen Lösung, auf 1 Äquivalent desselben, 1 oder 2 Äquivalente kohlensaures Natron zusetzt, beim freiwilligen Verdampfen.

Das durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte dargestellte Salz, gab folgende Resultate bei der Analyse:

1) Journ. f. pract. Chem. XLIV. 278.

- I. 1·3262 Grm. gaben 0·2704 Grm. Wasser.  
 II. 0·9915                      0·2036  
 III. 0·9126                      „ 0·1862 „ „ und 0·2101 Grm. schwefelsaures  
 Natron, entsprechend 0·0917 Grm. Natron.  
 IV. 1·0414                      von zweiter Bereitung gaben 0·2124 Grm. Wasser und  
 0·2416 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0·1054 Grm.  
 Natron.  
 V. 0·8228                      desselben Salzes gaben 0·1664 Grm. Wasser und 0·1914 Grm.  
 schwefelsaures Natron, entsprechend 0·0836 Grm. Natron.

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Natron	—	—	10·051	10·120	10·155	10·108
Wasser	. 20·389	20·535	20·403	20·395	20·223	20·389

Dies gibt die Formel:

	Berechnet	Gefunden
NaO	10·197	10·108
3MoO <sub>3</sub>	69·080	—
7HO	20·723	20·389

Die Analyse des, aus dem Salze 3NaO, 7MoO<sub>3</sub>+22HO mittelst Essigsäure erhaltenen, lieferte folgende Daten:

- I. 0·8495 Grm. gaben 0·1780 Grm. Wasser und 0·2003 Grm. schwefelsaures  
 Natron, entsprechend 0·0874 Grm. Natron.  
 II. 0·496                      gaben 0·1007 Grm. Wasser und 0·1173 Grm. schwefelsaures  
 Natron, entsprechend 0·0512 Grm. Natron.

In Procenten :

	I.	II.	Mittel
Natron	10·288	10·322	10·305
Wasser	. 20·953	20·302	20·627

was mit obiger Formel übereinstimmt.

Bei 100 Grad verliert es nahezu ebensoviel Wasser wie bei 120 Grad.

- 0·7236 Gr. gaben bei 100 Grad getrock. 0·1225 Gr. Verlust = 16·93 Proc. Wasser.  
 1·0416 „                      0·1791                      = 17·19

Im Mittel verlor es also bei 100 Grad 17·06 Proc. Wasser.

Bei 120 Grad hält das Salz noch 1 Äquivalent Wasser zurück.

- 0·7236 Grm. gaben bei 120 Grad getrocknet 0·1255 Grm. Verlust, entsprechend  
 17·35 Proc. Wasser.  
 1·0416                      gaben bei 120 Grad getrocknet 0·1822 Grm. Verlust, entsprechend  
 17·5 Proc. Wasser.

Im Mittel verlor es also bei 120 Grad 17·425 Proc. Wasser, welches 6 Äquivalenten entspricht.

Dieses Natronsalz scheint, wie überhaupt alle Salze dieser Gruppe zu den constantesten Verbindungen der Molybdänsäure mit Basen zu gehören.

Es zeichnet sich durch ein interessantes Verhalten aus. Schon die Löslichkeitsverhältnisse sind sehr eigenthümlich. Während es in kaltem Wasser schwer löslich ist, löst es sich in heißem Wasser ungemein leicht und in großer Menge auf. Annähernde Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100 Grad, führten zu nachstehenden Ergebnissen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das Salz in solcher Menge mit Wasser bei der betreffenden Temperatur behandelt wurde, daß eine gesättigte Lösung entstand und noch ein großer Theil des Salzes ungelöst blieb. Eine gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde abgedampft und durch Glühen des Rückstandes die Menge des darin enthaltenen wasserfreien Salzes bestimmt.

- I. 22·466 Grm. einer bei 20 Grad gesättigten Lösung gaben 0·6638 Grm. wasserfreies Salz, welche 0·8373 Grm. wasserhaltigem Salz entsprechen. 22·466 Grm. der Lösung enthielten somit 0·8373 Grm. Salz, daher lösten 21·6287 Grm. Wasser 0·8373 Grm. Salz oder 100 Theile Wasser lösten 3·871 Theile Salz.
- II. 13·8667 bei 20 Grad gesättigter Lösung gaben 0·4111 Grm. wasserfreies Salz, welche 0·5186 Grm. wasserhaltigem Salze entsprechen. 13·3481 Grm. Wasser lösten somit 0·5186 Grm. Salz, oder 100 Theile Wasser 3·885 Theile des Salzes.

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 3·878 Theile Salz auf 100 Theile Wasser.

- I. 3·305 Grm. einer bei 100 Grad gesättigten Lösung gaben 1·5109 Grm. wasserfreies Salz, entsprechend 1·906 Grm. wasserhaltigem Salz. Auf 1·399 Grm. Wasser kommen daher 1·906 Grm. Salz oder 100 Theile Wasser, von 100 Grad lösen 136·2 Theile des Salzes.
- II. 3·3246 „ der bei derselben Temperatur gesättigten Lösung gaben 1·5297 Grm. wasserfreies Salz, entsprechend 1·93 Grm. des wasserhaltigen Salzes. 1·3946 Grm. Wasser lösten somit 1·93 Grm. oder 100 Theile Wasser 138·4 Theile des Salzes.

Während also bei 20 Grad 100 Theile Wasser nur 3·878 Theile des Salzes lösen, lösen 100 Theile Wasser bei 100 Grad ungefähr 137 Theile, also beiläufig 35mal mehr als bei 20 Grad.

Sehr merkwürdig ist folgendes Verhalten: Aus einer heiß bereiteten concentrirten Lösung scheidet sich bei langsamem, freiwilligen Verdampfen, das Salz in der beschriebenen krystallinischen Form mit 7 Äquivalenten Wasser ab, und es ist, wie gesagt, in kaltem Wasser schwer löslich. Läßt man dagegen ganz kleine Mengen freiwillig verdampfen, wobei die Verdunstung rascher geht, und zwar in der Weise, daß man einzelne Tropfen der concentrirten Lösung auf eine Glasplatte fallen läßt, so erstarrt nach einiger Zeit jeder Tropfen zu einer durchsichtigen, spröden, amorphen, gummiartigen Masse, die in kaltem Wasser vollständig und leicht löslich ist. Dies gelingt besonders gut in Räumen, deren Luft trocken ist und zirkulirt, wie z. B. in Localen, die mittelst Luftheizung erwärmt werden. An feuchter Luft gelingt der Versuch nur schwierig, wohl aber, wenn man die Glasplatte mit der aufgetropften Lösung einem Luftzuge aussetzt, oder, jedoch minder gut, wenn man sie auf etwa 30 bis 35 Grad erwärmt. Dieses, so erhaltene amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Salz, enthält Natron und Molybdänsäure in demselben Verhältnisse, wie das krystallisirte, besitzt jedoch einen geringeren Wassergehalt.

0·8600 Grm. desselben gaben 0·1166 Grm. Wasser = 13·558 Procente, welche Menge etwa 4 Äquivalenten entsprechen würde, die 13 Procente fordern. Das krystallisirte Salz enthält aber über 20 Procente Wasser.

Ganz gleich verhalten sich die übrigen Salze dieser Gruppe, wie ich bei einzelnen derselben zeigen werde.

Zur Erklärung dieses Verhaltens liegt die Annahme am nächsten daß diese Salze in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, einer in kaltem Wasser schwer löslichen krystallinischen, und einer leicht löslichen amorphen mit kleinerem Wassergehalt. Ähnliches kommt bei den vierfachsäuren Salzen vor<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Ich muß hier einer Verbindung erwähnen, welche aus dem dreifachsäuren Natronsalz durch Einwirkung reducirender Substanzen erhalten werden kann. Um zu sehen, ob dieses Natronsalz sich gegen Wasserstoffgas analog verhalte, wie das sogenannte saure wolframsäure Natron, behandelten Svanberg und Struve

Das Kalisalz  $\text{KO}, 3\text{MoO}_3 + 3\text{HO}$ , wurde von Svanberg und Struve zuerst dargestellt. Es entsteht häufig bei der Zersetzung anderer Kalisalze der Molybdänsäure, von denen die meisten eine große Neigung haben, unter Bildung jenes dreifachsauren Salzes zu zerfallen. Auf bequeme Weise erhält man es, wenn man Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali (auf 1 Äquiv. kohlensaurem Kali 2 Äquiv. Molybdänsäure) zusammenerschmilzt, und die erkaltete Masse wiederholt mit Wasser auskocht. Sie löst sich nach und nach auf, in der Lösung beginnt aber sehr rasch die Zersetzung, und in kurzer Zeit hat sich so viel dreifach molybdänsäures Kali als voluminöser Niederschlag gebildet, daß die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht.

---

ersteres Salz mit Wasserstoff in der Glühhitze (Journ. f. pract. Chem. XLIV. 279) gelangten aber nicht zu einem der Wolframverbindung analogen Körper, sondern zu einer niederen Oxydationsstufe des Molybdäns. Ich versuchte den Weg einzuschlagen, den, nach Wöhler, Wright (Journ. f. pract. Chem. LIV. 136) beim wolframsauren Salze befolgte, nämlich die Behandlung mit Zinn, erzielte jedoch keinen Erfolg. Es ist mir aber gelungen mit Zink eine partielle Reduction zu bewirken, und kleine, sehr schöne Krystalle zu erhalten, die in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit der erwähnten Wolframverbindung zeigen. Man verfährt bei der Darstellung am besten folgendermaßen: Dreifach molybdänsäures Natron wird in einem Porzellantiegel geschmolzen, und in die geschmolzene Masse, welche nicht höher erhitzt wird als eben zum Schmelzen nöthig ist, Zink in kleinen Stückchen eingetragen (auf 3 Theile des Salzes etwa 1 Theil Zink). Nachdem alles Zink eingetragen, erhitzt man noch so lange, bis die ganze Masse von der entstandenen Substanz, deren Bildung vom Zink ausgeht, erfüllt und fast ganz fest geworden ist. Nach dem Erkalten behandelt man abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure wiederholt in der Wärme, wodurch alles unzersetzte Salz und überschüssige Zink entfernt wird, und wäscht schließlich mit Wasser. Es bleiben kleine, prächtige Krystalle, Prismen, zurück, welche eine dunkelblauviolette Farbe und lebhaften Metallglanz besitzen, und im Ansehen etwa sublimirten Indigo ähnlich sind. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich durchscheinend und in durchfallendem Lichte hellviolettroth gefärbt. Von Kalilauge und Salzsäure werden sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, sehr leicht jedoch von Salpetersäure, welche sie bei mäßigem Erwärmen in ein weißes Pulver verwandelt. Wie das wolframsaure Wolframoxydnatron sind auch diese Krystalle gute Leiter der Elektrizität, indem sie sich in einer Kupfervitriollösung bei Berührung mit Zink rasch verkupfern. Ich hielt den Körper nach diesem Verhalten anfangs für die der Wolframverbindung analoge Molybdänverbindung, gelangte aber bei näherer Untersuchung zur Überzeugung, daß er keine Spur von Natron enthält, sondern eine Verbindung des Molybdäns mit Sauerstoff ist. Er besteht aus 1 Äquiv. Molybdän und 2 Äquiv. Sauerstoff, ist also derselbe

Sitzb. d. mathem.-naturw. Cl. LV. Bd. II. Abth. 53

Das Salz ist in heißem Wasser weit weniger löslich als das entsprechende Natronsalz, verhält sich auch in Bezug auf das Zurückhalten von Wasser bei höherer Temperatur anders, indem es schon bei 100 Grad alles Wasser verliert.

0·9895 Grm. des Salzes verloren bei 100 Grad 0·0917 Grm., welche 9·267 Procenten entsprechen 0·8156 Grm. gaben beim Glühen 0·0776 Wasser, entsprechend 9·514 Procente.

Nach der Berechnung aus der Formel enthält das Salz 9·503 Procente Wasser.

Körper, den Svanberg und Struve durch Einwirkung des Wasserstoffes auf das dreifachsaure Natronsalz als braunes Pulver erhielten.

Die Ermittlung der Zusammensetzung bietet keine Schwierigkeiten dar, da die Krystalle, wie erwähnt, durch Salpetersäure zerstört werden, welche sie in Molybdänsäure verwandelt. Die Krystalle wurden zerrieben und eine gewogene Menge wurde im Platintiegel vorsichtig mit Salpetersäure erwärmt, der Überschuß letzterer Säure verdampft, bis zu beginnender Rothglühhitze erhitzt und die Gewichtszunahme bestimmt.

0·6918 Grm. gaben 0·7767 Molybdänsäure, also 100 Th. 112·27 Th. Molybdäns.
0·8305                      0·9337                      112·42

Die Formel  $\text{MoO}_2$  verlangt auf 100 Theile  $\text{MoO}_2$  112·9 Theile  $\text{MoO}_3$ .

Die etwas zu gering ausgefallene Gewichtszunahme mag davon herrühren, daß ich das Präparat nicht in absolut reinem Zustande erhielt, da mir kein vollkommen reines Zink zu Gebote stand. Ich konnte mit Hülfe der Loupe deutlich unter den Krystallen eine äußerst geringe Menge eines unkrystallinischen schwarzgrauen Pulvers wahrnehmen, welches weder durch den oben beschriebenen Reinigungsproceß, noch durch Abschlämmen wegzubringen war. Höchstwahrscheinlich dürfte dieser Körper Blei sein, weil das benützte Zink mit einer geringen Menge jenes Metalles verunreinigt war.

Svanberg und Struve hielten diese Verbindung des Molybdäns für molybdän-saures Molybdänoxydul, zusammengesetzt nach der Formel  $\text{MoO}$ ,  $\text{MoO}_3$ . Es steht jedoch der Annahme nichts entgegen, daß dieselbe das Oxyd  $\text{MoO}_2$  sei. Die Existenz des Molybdänoxyduls  $=\text{MoO}$  ist in neuerer Zeit ziemlich problematisch geworden, während das Bestehen der Verbindung  $\text{MoO}_2$  erwiesen ist. Das Verhalten gegen Kali, welches Svanberg und Struve angeben, daß nämlich bei Behandlung mit demselben molybdän-saures Kali gebildet wird, läßt wohl den Schluß zu, die Molybdänsäure sei bereits in der Verbindung vorhanden. Dieser Schluß hat aber keine größere Berechtigung als der, daß die Molybdänsäure dabei durch Oxydation erst aus dem Oxyde  $\text{MoO}_2$  entstanden ist. Es kann dies ja recht gut eine jener, für viele Fälle erwiesenen oxydirenden Wirkungen des Kalis sein, hervorgerufen durch das Streben dieser starken Base mit der Säure, deren Entstehung aus dem Oxyde möglich ist, ein Salz zu bilden.

Das Magnesiumsalz  $MgO, 3MoO_3 + 10HO$ . Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des Salzes  $MgO, MoO_3 + 7HO$  mit einem Ueberschuß von Essigsäure und freiwilliges Verdunsten. Das erhaltene Salz wurde mit kaltem Wasser gewaschen und durch Pressen zwischen Fließpapier getrocknet. Bezüglich der Form und Löslichkeit dieses Salzes, so wie der folgenden dieser Reihe, gilt das früher über das allgemeine Verhalten der Salze dieser Gruppe Gesagte. Die Zusammensetzung wurde festgestellt nach folgenden analytischen Daten:

- I. 0·8011 Grm. gaben 0·2219 Grm. Wasser und 0·1429 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0515 Grm. Magnesia.  
 II. 0·9237 gaben 0·2561 Grm. Wasser und 0·1651 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0596 Grm. Magnesia.  
 III. 1·2847 von anderer Bereitung gaben 0·3569 Grm. Wasser und 0·2275 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·082 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen enthält also das Salz:

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	6·428	6·452	6·382	6·421
Wasser	27·699	27·725	27·781	27·735

Dies entspricht der Formel:  $MgO, 3MoO_3 + 10HO$ .

	Berechnet	Gefunden
MgO	6·250	6·421
$3MoO_3$	65·625	—
10HO	28·125	27·735

Das Kalksalz  $CaO, 3MoO_3 + 6HO$ . Dieses Salz, so wie die nachfolgenden wurden nach der oben angegebenen allgemeinen Methode der Darstellung dieser Verbindungen erhalten. Zur Bestimmung des Kalkes kam ein ähnliches Verfahren zur Anwendung, wie bei der Aufschließung der schwefelsauren alkalischen Erden, nämlich Schmelzen mit kohlen saurem Natron u. s. w. Der erhaltene kohlen saure Kalk wurde durch starkes Glühen in Ätzkalk verwandelt und dieser gewogen.

- I. 1·1788 Grm. gaben 0·2197 Grm. Wasser und 0·1108 Grm. Kalk.  
 II. 1·0167 von anderer Bereitung gaben 0·1865 Grm. Wasser und 0·0990 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel
Kalk	9·399	9·737	9·568
Wasser	18·635	18·343	18·489

Dies entspricht der Formel:  $\text{CaO}, 3\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$ .

	Berechnet	Gefunden
CaO	9·589	9·568
$3\text{MoO}_3$	71·918	—
6HO	18·493	18·489

Das Zinksalz  $\text{ZnO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$ . Das Zinkoxyd wurde von der Molybdänsäure durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, Behandeln mit heißem Wasser u. s. w., wobei es als Oxyd zurückbleibt, getrennt.

- I. 1·115 Grm. gaben 0·2894 Grm. Wasser und 0·1328 Grm. Zinkoxyd.  
 II. 1·114            0·2878 „ „ „ 0·1325 „ „  
 III. 1·3896        von anderer Bereitung gaben 0·3601 Grm. Wasser und  
 0·1637 Grm. Zinkoxyd.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel
Zinkoxyd	11·910	11·894	11·780	11·861
Wasser	25·955	25·834	25·914	25·901

Daher die Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
ZnO	11·920	11·861
$3\text{MoO}_3$	61·656	—
10HO	26·424	25·901

Das Cobaltsalz  $\text{CoO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$ . Die Farbe des Salzes ist rosenroth. Das Kobaltoxydul wurde in der Weise bestimmt, daß das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen, der nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleibende Rückstand durch ziemlich starkes Glühen bis zu constantem Gewicht in die Verbindung  $\text{Co}_3\text{O}_4$  übergeführt wurde.

- I. 1·3027 Grm. des Salzes gaben 0·3420 Grm. Wasser und 0·1503 Grm.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  
 entsprechend 0·1403 Grm. CoO.  
 II. 1·2922        des Salzes gaben 0·3394 Grm. Wasser und 0·1511 Grm.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  
 entsprechend 0·1410 Grm. CoO.  
 II. 1·1885        von zweiter Bereitung gaben 0·3115 Grm. Wasser und  
 0·1418 Grm.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , entsprechend 0·1323 Grm. CoO.



In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel
Cobaltoxydul	10·769	10·911	11·131	10·937
Wasser	26·253	26·265	26·209	26·242

Daher die Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
CoO	11·084	10·937
3MoO <sub>3</sub>	62·242	—
10HO	26·674	26·242

Das Kupfersalz CuO, 3MoO<sub>3</sub>+9HO. Das Kupferoxyd wurde bei I und II durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, wobei es als Rückstand bleibt, abgeschieden, bei III durch Kochen des Salzes mit Kalilauge im Ueberschuß. Letztere Methode lieferte ein günstigeres Resultat, während es bei der ersteren, wie ersichtlich, etwas zu gering ausfiel. Das Salz hat eine sehr helle blaue Farbe.

- I. 1·0590 Grm. des Salzes gaben 0·2625 Grm. Wasser und 0·1236 Grm. Kupferoxyd.
- II. 1·2611 des Salzes gaben 0·3080 Grm. Wasser und 0·1455 Grm Kupferoxyd.
- III. 1·1632 von zweiter Bereitung gaben 0·1400 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel
Kupferoxyd	11·671	11·537	12·035	11·748
Wasser	24·784	24·423	—	24·605

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung:

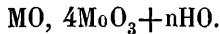
	Berechnet	Gefunden
CuO	12·005	11·748
3MoO <sub>3</sub>	63·502	—
9HO	24·493	24·605

Das amorphe Salz, auf die beim Natronsalz angegebene Weise erhalten, eine gummiartige, hellgrünblaugefärbte, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse darstellend, gab folgende Resultate:

- I. 1·1283 Grm. gaben 0·2124 Grm. Wasser, entsprechend 18·82 Proc. und 0·1427 Grm. Kupferoxyd.
- II. 1·2306 0·2288 Wasser, entsprechend 18·59 Proc.

Das wasserfreie Salz enthält somit 15·580 Proc. Kupferoxyd. Die Formel CuO, 3MoO<sub>3</sub> verlangt 15·899 Proc. Kupferoxyd. Der Wassergehalt würde 6½ Äquivalenten entsprechen.

### Salze nach der allgemeinen Formel:



Bei den Salzen der vorhergehenden Reihe habe ich angegeben, daß sich dieselben nach einer allgemeinen Methode darstellen lassen, nämlich durch Kochen der kohlen sauren Salze der betreffenden Basen mit so viel Molybdänsäure, daß ein beträchtlicher Theil der letztern noch ungelöst bleibt, filtriren und freiwilliges Verdampfen der Lösung. In den so erhaltenen Lösungen ist eigentlich, wie ich bereits angedeutet habe, nicht ein dreifachsaures Salz enthalten, sondern ein solches, in welchem das Äquivalentverhältniß zwischen Basis und Säure 1 : 4 ist.

Durch Zersetzung der letzteren Salze entstehen erst die ersteren. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösungen tritt diese Zersetzung ein, indem sich das beständigere dreifachsaure Salz abscheidet. Man kann diese Zersetzung jedoch verhindern durch rascheres Verdunsten sehr kleiner Mengen der Lösungen, in der Weise, wie ich es bei dem Natronsalz  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  angegeben habe, wenn man nämlich die concentrirte Lösung in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte fallen und freiwillig verdampfen läßt. Man erhält so diese Salze als amorphe, durchsichtige, spröde Massen, welche in kalten und heißen Wasser leicht löslich sind. Man könnte allerdings zweifeln daran, ob Salze dieser Zusammensetzung wirklich bestehen und die Vermuthung hegen, daß diese amorphen Massen bloße Gemenge von dreifachsauren Salzen mit Molybdänsäure sind; allein mancherlei Thatsachen, die ich sogleich anführen werde, sprechen entschieden für die Existenz dieser Verbindungen.

Ich habe den Versuch der Darstellung eines solchen Salzes mit ein- und derselben Basis oft wiederholt und gefunden, daß stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird und jedesmal das Verhältniß zwischen Basis und Säure sich wie 1 : 4 herausstellt. Ich habe ferner nicht bloß ein Salz dieser Art dargestellt, sondern mit verschiedenen Basen die analogen Versuche gemacht, und auch hiebei gefunden, daß, wie die Analysen zeigen, stets dieselben relativen Mengen von Molybdänsäure aufgenommen werden und in Lösung gehen, und zwar immer 1 Äquiv. Basis auf 4 Äquiv. Molybdänsäure.

Wären nun diese Substanzen bloß Gemenge von dreifachsauren Salzen mit Molybdänsäure, so wäre nicht einzusehen, warum bei den erwähnten Versuchen stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird, und nicht einmal mehr, einmal weniger. Noch mehr spricht für die Existenz dieser Salze der Umstand, daß es mir gelungen ist, ein Natronsalz von dieser Zusammensetzung in krystallinischer Form zu erhalten. Ich habe von Salzen dieser Reihe das Natronsalz, Kalksalz und Zinksalz dargestellt und untersucht.

Das Natronsalz  $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{HO}$ , wird erhalten, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung des Salzes  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  oder des Salzes  $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$  oder von kohlensaurem Natron zum Kochen erhitzt und während des Siedens so lange Molybdänsäure einträgt, als dieselbe noch gelöst wird. Nach dem Filtriren tropft man die Lösung auf eine Glasplatte und überläßt sie der freiwilligen Verdunstung. Jeder Tropfen erstarrt nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen, amorphen Masse, die im kalten und heißen Wasser leicht löslich ist. An der Luft längere Zeit aufbewahrt, trübt sich das Salz bald und wird endlich ganz weiß und undurchsichtig in Folge der Zersetzung und Bildung des dreifachsauren Salzes. In verschlossenen Gefäßen läßt es sich, so wie auch die übrigen Salze dieser Reihe unverändert aufbewahren. Es ist gewöhnlich nicht farblos, sondern wegen partieller Reduction der Säure, etwas grünlich, oder bläulich gefärbt. Diese Reduction ist aber so unbedeutend, daß sie auf die Zusammensetzung des Salzes keinen merklichen Einfluß ausübt. Das Salz verliert beim Erhitzen das Wasser, wird emailartig, weiß, und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen erleidet es aber Zersetzung, indem sich Molybdänsäure zu verflüchtigen beginnt. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- |                |  |
|----------------|--|
| I. 0·7027 Grm. | gaben 0·0967 Grm. Wasser und 0·1468 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0641 Grm. Natron.                       |
| II. 0·8822     | von zweiter Bereitung gaben 0·1253 Grm. Wasser und 0·1790 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0782 Grm. Natron. |
| III. 1·1355    | desselben Salzes gaben 0·1608 Grm. Wasser und 0·2278 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0994 Grm. Natron.      |
| IV. 0·9800     | desselben Salzes gaben 0·1392 Grm. Wasser und 0·1974 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0862 Grm. Natron.      |

Das wasserfreie Salz enthält daher in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron . .	10·577	10·326	10·198	10·252	10·338,

woraus sich die Formel  $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3$  ergibt, welche 9·968 Procente Natron verlangt.

Der Wassergehalt ist ziemlich constant, und das wasserhaltige Salz enthält in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron .	9·121	8·864	8·753	8·795	8·883
Wasser	13·760	14·200	14·160	14·200	14·080.

Demnach hätte es die Zusammensetzung  $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{HO}$ :

	Berechnet	Gefunden
NaO	8·599	8·883
$4\text{MoO}_3$	77·671	—
$5\frac{1}{2}\text{HO}$	13·730	14·080

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich das vierfachsaurer Salz, wenn man größere Mengen der Lösung freiwillig verdampfen läßt, unter Bildung des Salzes  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ . Daß das sich abscheidende Salz wirklich das dreifachsaurer ist, beweisen folgende Resultate: Das erhaltene Zersetzungsproduct, welches im Äußeren dem dreifachsaurer Salz ganz gleicht, wurde mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier getrocknet, und dann analysirt.

0·9692 Grm. gaben 0·1949 Grm. Wasser, entsprechend 20·109 Proc. Wasser, und 0·2203 Grm. schwefelsaurer Natron = 0·0962 Grm. Natron, entsprechend 9·924 Proc. Natron.

1·1414 (bei einem zweiten Versuch erhalten) gaben 0·2374 Grm. Wasser, entsprechend 20·799 Proc. Wasser und 0·2530 Grm. schwefelsaurer Natron = 0·1105 Grm. Natron, entsprechend 9·679 Proc. Natron.

Es enthielt also im Mittel 9·801 Proc. Natron und 20·454 Proc. Wasser.

Die Formel  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  verlangt 10·197 Proc. Natron und 20·723 Proc. Wasser.

Als ich einmal eine beträchtliche Menge der Lösung des vierfachsaurer Natronsalzes der Zersetzung überließ, bemerkte ich, daß, nachdem die Ausscheidung des dreifachsaurer Salzes ziemlich rasch

erfolgte, und eine große Menge davon sich gebildet hatte, ein kleiner Stillstand eintrat. Ich goß dann die Mutterlauge ab, und fand, daß dieselbe in viel größeren Mengen, als in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte ausgegossen werden konnte, ohne daß sie sich beim Festwerden trübte. Es resultirte eine durchsichtige, amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse, die noch unter der Rothglühhitze schmolz und beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Ich ermittelte die Zusammensetzung dieser Substanz.

1·1731 Grm. gaben 0·2174 Grm. Wasser und 0·1775 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0·0773 Natron. Die wasserfreie Substanz enthielt somit 8·109 Proc. Natron, was genau der Zusammensetzung  $\text{NaO}$ ,  $5\text{MoO}_3$  entspricht, welche 8·136 Proc. Natron verlangt.

Aus diesem einzelnen Ergebniß läßt sich durchaus nicht, auch nur mit einiger Sicherheit der Schluß ziehen, daß ein solches Salz der Molybdänsäure wirklich existire. Svanberg und Struve<sup>1)</sup> geben zwar an, ein Kalisalz dieser Zusammensetzung erhalten zu haben; dessen Bildung hing jedoch auch nur vom Zufall ab. Ich habe bisher keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

Wird die gesammte Menge der Mutterlauge, aus welcher ich jene eben erwähnte Substanz erhielt, ohne sie in kleinen Portionen auf eine Glasplatte zu vertheilen, dem freiwilligen Verdampfen überlassen, so scheint die Zersetzung weiter zu schreiten, indem sich wieder ein dem dreifachsauren Salz ähnlicher Körper abscheidet, neben welchem man, wenn bereits alles Wasser verdampft ist, nichts davon auffallend Verschiedenes bemerken kann. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Lösung des vierfachsauren Salzes ohne Unterbrechung ruhig bis ganz zur Trockene verdunsten läßt. Man bemerkt neben dem erhaltenen, dem dreifachsauren Salz im Äußeren ähnlichen Producte nicht Anderes, davon auffällig Verschiedenes. Es ist hiemit schwer zu entscheiden, in welcher Weise die Zersetzung eigentlich vor sich geht. Das Zersetzungsproduct gab nur dann die richtige Zusammensetzung des dreifachsauren Salzes, wenn die Lösung des vierfachsauren Salzes nicht ganz bis zur Trockene verdampft, und das Salz mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde. Das Einfachste wäre die Zersetzung des vierfachsauren Salzes in dreifachsaures und

---

1) Journ. f. pract. Chem. XLIV. 275.

freie Molybdänsäure. Es müßte dann, nach dem vorhin Angeführten, wenn alles bis zur Trockene verdampft ist, die abgeschiedene Molybdänsäure so vertheilt dem dreifachsauren Salze anhängen, daß sie sich nicht deutlich bemerkbar macht, was wohl möglich wäre.

Das krystallisirbare Natronsalz  $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$  erhielt ich einmal als Nebenproduct bei der Darstellung des achtfachsauren Salzes (siehe dieses) als ich zufällig eine etwas geringere Menge Salzsäure als zur Bildung des letzteren Salzes gerade nothwendig ist, genommen hatte. Nachdem aus der Flüssigkeit das achtfachsaure Salz auskrystallisirt war, schied sich das vierfachsaure Salz ab. Um vom Zufalle unabhängig zu sein, versuchte ich nun die Darstellung dieses Salzes durch Versetzen der ziemlich concentrirten Lösung des Salzes  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  mit der nöthigen Menge Salzsäure von bestimmtem Gehalt (auf  $4(\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}), 3\text{HCl}$ ), und erhielt es wirklich. Es krystallisirt gewöhnlich in glänzenden Krusten, die ein Agregat sehr kleiner Krystalle sind. Unter dem Mikroskop bemerkt man lauter gleichartige Krystalle. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem jedoch sehr leicht. Es kann dieselbe deßhalb auch ohne Schwierigkeit rein erhalten, und von etwa beigemengtem Chlornatrium und achtfachsaurem Salz durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreit werden, da letzteres Salz in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Nach dem Waschen wurde das Salz durch Pressen zwischen Fließpapier getrocknet.

Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen: <sup>1)</sup>

- I. 1·0983 Grm. gaben 0·1675 Grm. Wasser und 0·2132 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0931 Grm. Natron.  
 II. 1·0135 gaben 0·1491 Grm. Wasser und 0·1942 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0848 Grm. Natron.  
 III. 1·2407 gaben 0·1853 Grm. Wasser und 0·2395 Grm. schwefelsaures Natron = 0·1046 Grm. Natron.

In 100 Theilen enthielt es also:

	I.	II.	III.	Mittel
Natron .	8·476	8·367	8·430	8·424
Wasser	15·250	14·711	14·935	14·965

woraus sich folgende Formel ergibt:  $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$ .

<sup>1)</sup> Die Analysen I und II beziehen sich auf das als Nebenproduct bei der Darstellung des achtfachsauren Salzes erhaltene, III auf das direct aus dem Salze  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  mittelst Salzsäure dargestellte Salz.

	Berechnet	Gefunden
NaO	8·493	8·424
4MoO <sub>3</sub>	76·713	—
6HO	14·794	14·965.

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel
Natron	10·000	9·810	9·910	9·900.

Die Formel NaO, 4MoO<sub>3</sub> verlangt 9·967 Proc. Natron.

Das Kalksalz CaO, 4MoO<sub>3</sub>+9HO. Es wurde nach der beschriebenen allgemeinen Methode durch Behandlung von Kohlensäurem Kalk mit Molybdänsäure, dargestellt. Amorphe, durchsichtige Masse von bläulicher Färbung, in kaltem Wasser leicht löslich. Bei schwacher Rothglühhitze schmilzt es, zersetzt sich aber dabei bereits unter Verflüchtigung von Molybdänsäure.

Der Kalk wurde so bestimmt, wie im dreifachsauren Salz.

- I. 0·9802 Grm. des Salzes gaben 0·1989 Grm. Wasser und 0·0747 Grm. Kalk.
- II. 1·1959 desselb. „ „ 0·2446 „ 0·0870 „
- III. 1·6632 von einer zweiten Bereitung gaben 0·3331 Grm. Wasser.
- IV. 1·3173 derselben Bereitung (wasserfrei) gaben 0·1244 Grm. Kalk.

In Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kalk	7·620	7·274	—	—	7·447
Wasser	20·291	20·453	20·027	—	20·257.

Dem entspricht die Formel CaO, 4MoO<sub>3</sub>+9HO.

	Berechnet	Gefunden
CaO	7·197	7·447
4MoO <sub>3</sub>	71·981	—
9HO	20·822	20·257

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen:

	I.	II.	IV.	Mittel
Kalk	9·559	9·145	9·443	9·382.

Die Formel CaO, 4MoO<sub>3</sub> verlangt 9·091 Proc. Kalk.

Das Zinksalz ZnO, 4MoO<sub>3</sub>+8HO. Auf analoge Weise wie das Kalksalz erhalten. Amorphe durchsichtige, im kalten Wasser leicht lösliche, schwach blaugrün gefärbte Masse. Verhält sich in der Glüh-

hitze, wie das vorhergehende Salz. Das Zinkoxyd wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie im dreifachsauren Salz.

- I. 1·1630 Grm. des Salzes gaben 0·2087 Grm. Wasser und 0·1228 Grm. Zinkoxyd.  
 II. 1·4397 von einer zweiten Bereitung gaben 0·2604 Grm. Wasser und 0·1567 Grm. Zinkoxyd.  
 III. 1·3408 von einer dritten Bereitung gaben 0·2458 Grm. Wasser und 0·1377 Grm. Zinkoxyd.

In Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel
Zinkoxyd .	10·558	10·884	10·269	10·570
Wasser	17·950	18·090	18·330	18·123

Daher die Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
ZnO	10·341	10·570
4MoO <sub>3</sub>	71·320	—
8HO	18·339	18·123.

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel
Zinkoxyd	12·880	13·290	12·575	12·915.

Die Formel ZnO, 4MoO<sub>3</sub> verlangt 12·664 Procent Zinkoxyd.

Die Natronsalze dieser Reihe zeigen, daß auch die vierfachsauren Salze der Molybdänsäure, so wie die dreifachsauren, in zwei Modificationen, einer in kaltem Wasser leicht löslichen, amorphen, und einer in kaltem Wasser schwerlöslichen, krystallinischen, auftreten können. Aus den näheren Umständen bei der Bildung dieser Salze geht hervor, daß dieselben aus reinen Lösungen, wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht krystallisiren, wohl aber aus solchen Lösungen, welche fremde, krystallisirbare Salze, wie in dem erwähnten Falle Chlornatrium, enthalten.

Ich zweifle nicht daran, daß sich alle hiehergehörigen Salze krystallisirt erhalten lassen, wenn man die nach angegebener Methode dargestellten reinen, concentrirten Lösungen derselben mit einer Lösung von Chlornatrium versetzt und dann der freiwilligen Verdunstung überläßt.



Vor der letzten Gruppe der Molybdänsäuresalze, der säurereichsten, welche bisher darzustellen mir gelang, will ich einige Bemerkungen einschalten über die lösliche Molybdänsäure. Graham<sup>1)</sup> führt dieselbe unter seinen Colloïdsubstanzen an und erhielt sie durch Dialyse einer mit Salzsäure im Überschuß versetzten Lösung von molybdänsaurem Natron. Noch bevor ich zur Kenntniß von Graham's Arbeit gelangt war, hatte ich die lösliche Molybdänsäure auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Zersetzung von Barytsalzen mit Schwefelsäure. Das Verfahren, welches ich dabei einschlage, ist folgendes: Irgend eines der säurereicheren Alkalisalze (ich verwendete theils das gewöhnliche Ammonsalz, theils das vierfachsäure Natronsalz) wird in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann mit Chlorbarium ausgefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit heißem Wasser durch Dekantation vollständig ausgewaschen und schließlich in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet. Das gewonnene Barytsalz wird dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und durch die zur Sättigung des darin enthaltenen Baryts erforderliche Menge einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zersetzt. Es ist gut, sich etwas von dem Barytsalze zu reserviren für den Fall, daß man etwas zu viel Schwefelsäure angewendet hätte. Man setzt dann diesfalls vorsichtig von ersterem in kleinen Portionen unter Umrühren zu, bis eine abfiltrirte und mit Salzsäure versetzte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gibt, welcher Punkt nicht besonders schwierig zu erreichen ist. Weniger Schwefelsäure zu nehmen, so daß etwas von dem Barytsalz unzersetzt bleibt, ist nicht angezeigt, indem die freigewordene Molybdänsäure eine kleine Menge desselben auflöst.

Dieser Weg der Darstellung wird dadurch umständlich, daß man in dem auf oben erwähnte Weise erhaltenen Barytniederschlage den Barytgehalt bestimmen muß, um die zur Zersetzung nöthige Menge von Schwefelsäure berechnen zu können; allein es gelang mir bisher nicht, ihn zu vereinfachen, da ich nur aus den, aus säurereicheren Alkalisalzen gefällten Barytniederschlägen die lösliche Säure rein erhielt, und da diese Niederschläge, wie ich mich überzeugte, keine constante Zusammensetzung besitzen. Sie scheinen Gemenge ver-

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. [2]. II. 318 und Journ. f. pract. Chem. XCIV. 355.

schiedener Salze zu sein. Überhaupt zeigen die Lösungen jener Alkalisalze ein eigenthümliches Verhalten gegen Chlorbaryumlösung. Setzt man nämlich letztere zu einer kalten Lösung der erwähnten Salze tropfenweise hinzu, so erzeugt anfangs jeder Tropfen einen zähen, käsigen Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Sehr bald tritt aber ein Moment ein, wo die entstandene Fällung nicht mehr verschwindet, und dann läßt sich durch weiteren Zusatz von Chlorbaryumlösung bis zum Vorwalten derselben fast alle Molybdänsäure ausfällen. Bedingung ist für das Gelingen der Darstellung der löslichen Molybdänsäure, daß die Fällung des Barytsalzes in der Siedhitze vorgenommen werde.

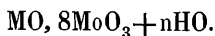
Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure läßt man den schwefelsauren Baryt sich absetzen und filtrirt. Die Lösung der reinen Säure darf weder mit verdünnter Schwefelsäure noch mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, eine Trübung geben. Die Lösung ist fast völlig farblos, besitzt einen stark sauren, metallischen Geschmack, färbt sich beim Concentriren zuerst schwach gelbgrün, dann hell grünblau und gibt beim Verdunsten über Schwefelsäure, die lösliche Molybdänsäure im festen Zustande als eine durchsichtige amorphe Masse, die durch eine Menge radial verlaufender Risse in viele Blätter zerfällt, welche sich leicht von den Wandungen der Schale loslösen. Die so erhaltene Säure ist stets gefärbt und zwar blaugrün oder blau, in dünnen Schichten hell, in dicken ziemlich dunkel, was von einer geringen partiellen Reduction, hervorgerufen durch Einwirkung des Lichtes bei Gegenwart von organischen Substanzen, wie z. B. Staub, herrühren mag. Gegen das Licht, bei Gegenwart organischer Substanzen ist die Lösung der Säure sehr empfindlich. Taucht man Streifen von Filtrirpapier in die concentrirte Lösung, und setzt erstere dann dem directen Sonnenlichte aus, so färben sie sich bald ziemlich intensiv blau. Die feste lösliche Molybdänsäure ist kurz nach ihrer Darstellung in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Nach längerem Aufbewahren löst sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht, bei sehr gelindem Erwärmen aber erfolgt vollständige Lösung. Auf dem Wasserbade läßt sich die Lösung der Säure nicht unverändert eindampfen; es beginnt bald eine reichliche mit steigender Concentration rasch zunehmende Ausscheidung einer weißen pulverförmigen Substanz, welche wahrscheinlich ein schwerlösliches Hydrat der Molybdänsäure ist.

Beim Erhitzen bei gesteigerter Temperatur verliert die feste Säure ziemlich langsam Wasser und bei verschiedenen Temperaturen werden verschiedene, bestimmte Mengen desselben zurückgehalten. Erhitzt man die Säure bis zur beginnenden Rothglühhitze, so verliert sie alles Wasser, und stellt dann die gewöhnliche unlösliche, wasserfreie Säure dar. Bei noch stärkerer Hitze läßt sie sich, so wie letztere sublimiren.

An der löslichen Säure lassen sich Studien über die Hydrate der Molybdänsäure, von denen es jedenfalls mehrere gibt, machen. Ich bin eben mit den Untersuchungen darüber beschäftigt, deren Resultate ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde.

---

#### Salze nach der allgemeinen Formel:



Diese Molybdänsäuresalze, deren Existenz man bisher nicht vermuthete, sind nicht schwierig zu erhalten. Die meisten lassen sich darstellen durch Zersetzung der Salze der vorhergehenden Gruppen mittelst stärkeren Säuren. Sie sind sämmtlich deutlich krystallisirbar, das Natronsalz tritt sogar in schönen, ziemlich großen Krystallen auf. Fast alle sind im Wasser leicht löslich, manche selbst in kaltem Wasser. Ihre Lösungen zeichnen sich durch das Verhalten gegen gelbes Blutlaugensalz aus, und lassen sich dadurch von allen andern molybdänsauren Salzen deutlich unterscheiden. Dieses Reagens erzeugt nämlich darin einen rothbraunen Niederschlag, während es in den Lösungen sämmtlicher anderer Salze der Molybdänsäure keine Fällung hervorbringt. Nebenbei will ich bemerken, daß sich auch die Salze der andern Gruppen durch gelbes Blutlaugensalz von einander unterscheiden lassen. Die Lösungen der einfachsauren Salze werden durch dieses Reagens nicht verändert, die der dreifachsauren hellroth, die der vierfachsauren dunkelroth gefärbt. Bezüglich der Krystallform der achtfachsauren Salze will ich den auffallenden Umstand hervorheben, daß sie bei allen dieselbe zu sein scheint, dem mono- oder triklinometrischen Systeme angehörig. Alle von mir bisher dargestellten Salze dieser Reihe krystallisiren in schiefen, vierseitigen Prismen, geschlossen durch die basische Endfläche, und

lassen keine weiteren Combinationsflächen erkennen. Es läßt sich bei der einfachen Beobachtung durch den Gesichtssinn kein anderer Unterschied bei den Krystallen der verschiedenen Salze wahrnehmen, als der in der Größe.

Ich fühle mich sehr zu der Vermuthung verleitet, daß eine krystallographische Untersuchung dieser Salze vielleicht nicht uninteressante Beiträge zur Lehre vom Isomorphismus liefern würde. Möglicherweise dürften sich nur geringe Winkelschiedenheiten zeigen, und es ist vielleicht das so bedeutende Vorwalten des gleichen Bestandtheiles, nämlich der Molybdänsäure von großem Einfluß auf die Krystallform.

Das Natronsalz  $\text{NaO}, 8\text{MoO}_3 + 17\text{HO}$ . Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des einfachsauren Salzes mit der erforderlichen Menge einer titrirten Salzsäure, und freiwilliges Verdampfen. Auf 8 Äquivalente  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  wurden 7 Äquivalente  $\text{HCl}$  genommen. Die Salzsäure bringt anfangs einen Niederschlag hervor, der aber beim Umrühren sich wieder vollständig auflöst. Das erhaltene Salz läßt sich durch Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht umkrystallisiren. Es krystallisirt in schönen, ziemlich großen Krystallen, die bis zu einem halben Zoll lang werden, einen in Fettglanz geneigten Glasglanz besitzen, der besonders lebhaft ist, so lange sie sich noch in der Flüssigkeit befinden, worin sie sich, und so lange sie noch klein sind, auch vollkommen durchsichtig zeigen, überhaupt schöner aussehen, als wenn sie einmal herausgenommen und abgetrocknet sind. Läßt man die Krystalle an trockener Luft liegen, so verlieren sie Wasser, werden undurchsichtig, indem sich eine Menge von Rissen bildet, ohne aber zu Pulver zu zerfallen. Sie besitzen dann Fettglanz, sind leicht zerreiblich, fühlen sich fettig an, und zeigen im Aussehen große Ähnlichkeit mit geschmolzener Stearinsäure.

Das Salz ist in heißem sowohl, als kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der Lösung beim freiwilligen Verdampfen unverändert. Bei gesteigertem Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt. Steigert man die Temperatur aber nur ein klein wenig über jene, die eben zum Schmelzen hinreicht, so beginnt eine Zersetzung, unter Verflüchtigung von Molybdänsäure.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

- I. 1·3001 Grm. des Salzes gaben 0·2594 Grm. Wasser und 0·1296 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0566 Grm. Natron.
- II. 1·5302 von zweiter Bereitung gaben 0·3118 Grm. Wasser und 0·1546 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0675 Grm. Natron.
- III. 2·1733 von dritter Bereitung gaben 0·4400 Grm. Wasser und 0·1952 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0852 Grm. Natron.
- IV. 1·6672 von derselben Bereitung gaben 0·3335 Grm. Wasser und 0·1580 Grm. schwefelsaures Natron = 0·0690 Grm. Natron.

Das Salz enthält daher in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	4·353	4·411	3·921	4·138	4·206
Wasser	19·952	20·376	20·245	20·003	20·144.

Dies entspricht der Formel:  $\text{NaO}, 8\text{MoO}_3 + 17\text{HO}$

	Berechnet	Gefunden
NaO	4·166	4·206
$8\text{MoO}_3$	75·270	—
17HO	20·564	20·144

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron .	5·439	5·540	4·917	5·173	5·267.

Die Formel  $\text{NaO}, 8\text{MoO}_3$  verlangt 5·245 Proc. Natron.

Bei 100 Grad getrocknet, hält das Salz 3 Äquivalente Wasser zurück, zwischen 160 und 180 geht alles Wasser fort.

1·3162 Grm. des bei 100 Grad getrockneten Salzes gaben 0·0569 Grm. Wasser entsprechend 4·323 Proc. Dies entspricht 3 Äquivalenten, welche nach der Berechnung 4·369 Proc. Wasser fordern.

Das Kalisalz  $\text{KO}, 8\text{MoO}_3 + 13\text{HO}$ . Ich erhielt dasselbe durch Eintragen von dreifachsaurem Salz in eine Lösung der löslichen Molybdänsäure. Das dreifachsaure Salz löst sich in der Säure auf. Hat sich eine ziemliche Menge gelöst, so tritt ein Punkt ein, wo plötzlich eine reichliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages stattfindet. Erwärmt man, so löst sich fast Alles wieder auf, und die filtrirte Lösung gibt beim Erkalten das achtfachsaure Salz in kleinen stark glänzenden Krystallen. Von Wasser scheint es zersetzt zu

werden, indem es sich beim Übergießen mit demselben in ein weißes schwerlösliches Pulver verwandelt. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Natronsalz.

- I. 1·4060 Grm. des Salzes gaben 0·2287 Grm. Wasser und 0·1530 Grm. schwefelsaures Kali = 0·0827 Grm. Kali.  
 II. 1·1757 des Salzes gaben 0·1918 Grm. Wasser und 0·1399 Grm. schwefelsaures Kali = 0·0757 Grm. Kali.

In Procenten :

	I.	II.	Mittel
Kali	5·886	6·434	6·160
Wasser . .	16·280	16·310	16·295

Dem entspricht die Formel  $\text{KO}, 8\text{MoO}_3 + 13\text{HO}$ .

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
KO	6·504	6·160
8MoO <sub>3</sub>	77·339	—
13HO	16·157	16·295

Das Magnesiumsalz  $\text{MgO}, 8\text{MoO}_3 + 20\text{HO}$ . In gleicher Weise durch Salzsäure aus dem Salze  $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  erhalten, wie das Natronsalz. Es bildet kleinere Krystalle als letzteres, aber deutliche, glasglänzende. Es verliert beim Liegen an der Luft Wasser, ohne daß ein Verschwinden des Glanzes merkbar wäre, ist in kaltem Wasser leicht löslich. Bei beginnender Rothglühhitze schmilzt es, wird aber dabei schon zersetzt und Molybdänsäure verflüchtigt sich. Durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt, läßt sich alles Wasser entfernen und so bestimmen. Der Rückstand löst sich nach vorhergehender Digestion mit Ätzammoniak, in Salzsäure vollständig auf

- I. 1·4658 Grm. gaben 0·3531 Grm. Wasser und 0·1150 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0414 Grm. Magnesia.  
 II. 2·7557 von einer zweiten Bereitung gaben 0·6529 Grm. Wasser und 0·2122 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0765 Grm. Magnesia.  
 III. 2·7365 von einer dritten Bereitung gaben 0·6488 G m Wasser und 0·2020 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0724 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen enthält also das Salz :

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	2·824	2·776	2·645	2·748
Wasser	24·089	23·692	23·709	23·830,

woraus folgende Zusammensetzung folgt:  $\text{MgO}, 8\text{MoO}_3 + 20\text{HO}$ .

	Berechnet	Gefunden
MgO	2·631	2·748
8MoO <sub>3</sub>	73·685	—
20HO	23·684	23·830

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	3·720	3·638	3·467	3·608.

Die Formel MgO, 8MoO<sub>3</sub> verlangt 3·448 Procente Magnesia.

Das Barytsalz BaO, 8MoO<sub>3</sub>+18HO. Durch dieses Salz wurde ich zur Erkenntniß der Existenz dieser Reihe von Molybdänsäureverbindungen geführt. Als ich nämlich das Verhalten der löslichen Molybdänsäure gegen Basen studiren wollte und zunächst eine Lösung der ersteren mit kohlensaurem Baryt behandelte, bemerkte ich hiebei unter gewissen Umständen die Bildung eines krystallisirten Salzes, welches obige Zusammensetzung zeigte. Es wird am besten dargestellt, wenn man in die gelinde erwärmte Lösung der löslichen Molybdänsäure kohlensauren Baryt so lange einträgt, als er sich darin noch auflöst. Es tritt bald ein Punkt ein, wobei der kohlen saure Baryt zwar noch unter Aufbrausen zersetzt wird, aber keine Auflösung mehr erfolgt, sondern ein unlösliches Salz sich abscheidet. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim Stehenlassen derselben das Salz ziemlich rasch in deutlichen, glasglänzenden, schiefen Prismen. Es läßt sich nicht umkrystallisiren; kaltes Wasser wirkt nicht darauf ein, heißes scheint es zu zersetzen, indem es einen kleinen Theil löst, während ein unlösliches Salz als krystallinisches, schweres Pulver zurückbleibt.

Man kann den achtfachsäuren molybdänsäuren Baryt auch noch auf andere Weise erhalten, und zwar, wenn man die concentrirte Lösung des achtfachsäuren Natronsalzes mit der Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum versetzt und die Flüssigkeit sich selbst überläßt. Es entsteht ferner, wenn man zu einer Lösung der löslichen Molybdänsäure Chlorbaryumlösung so lange tropfenweise hinzusetzt, bis ein weiterer Zusatz eine Fällung hervorbringt. Das Chlorbaryum wird durch die Molybdänsäure zersetzt, und es scheidet sich aus der Lösung nach und nach das Barytsalz in Krystallen ab. Auf diesem Wege kann man aber kein völlig reines Präparat erhalten da dasselbe

immer etwas Chlorbaryum enthält, von dem es, da es sich nicht umkrystallisiren läßt, nicht befreit werden kann.

Die Trennung des Baryt's von der Molybdänsäure bei der Analyse geschah durch Schmelzen des Salzes mit kohlen-saurem Natron, und wurde derselbe als schwefelsaurer oder kohlen-saurer Baryt gewogen.

Das Salz lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zur Rothglühhitze entwässern; bei beginnender Rothglühhitze fängt es an zu schmelzen, wird aber hiebei schon zersetzt, indem Molybdänsäure verdampft.

- I. 0·7883 Grm. gaben 0·1596 Grm. Wasser und 0·1137 Grm. schwefelsauren Baryt = 0·0746 Grm. Baryt.  
 II. 0·8310 gaben 0·1695 Grm. Wasser.  
 III. 2·5080 0·3097 kohlen-sauren Baryt = 0·2405 Grm. Baryt.  
 IV. 1·2307 0·2512 „ Wasser und 0·1500 Grm. kohlen-sauren Baryt = 0·1135 Grm. Baryt.

100 Theile des Salzes enthalten daher:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Baryt	9·469	—	9·589	9·222	9·426
Wasser	20·250	20·397	—	20·411	20·352

woraus sich die Formel  $\text{BaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{HO}$  ergibt.

	Berechnet	Gefunden
BaO	9·581	9·426
$8\text{MoO}_3$	70·130	—
18HO	20·289	20·352

Das wasserfreie Salz enthält nach obigen Daten in Procenten:

	I.	IV.	Mittel
Baryt	11·865	11·587	11·726

Die Formel  $\text{BaO}, 8\text{MoO}_3$  fordert 12·018 Proc. Baryt.

Das zur Analyse I. verwendete Salz war durch Behandlung der löslichen Molybdänsäure mit kohlen-saurem Baryt, das zu II, III und IV benützte durch Wechselersetzung aus achtfachsaurer molybdänsaurer Natron mit Chlorbaryum erhalten.

0·6660 Grm. des Barytsalzes, welches durch Behandlung der löslichen Molybdänsäure mit Chlorbaryum in angegebener Weise erhalten wurde, gaben 0·1309 Grm. Wasser entsprechend 19·64



Procent und 0·1028 Grm. schwefelsauren Baryt = 0·0675 Grm. Baryt entsprechend 10·14 Procente Baryt.

Diese Resultate differiren etwas beträchtlich mit den oben angeführten, weil, wie bereits erwähnt, das nach dieser Methode dargestellte Salz mit ein wenig Chlorbaryum verunreinigt ist.

Das Kalksalz  $\text{CaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{HO}$  ist analog dem Barytsalz zusammengesetzt. Es wurde auf folgende Weise dargestellt: Aus der Lösung einer gewogenen Menge des Salzes  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  wurde durch Wechselersetzung mittelst Chlorcalcium das einfachsaure Kalksalz gefällt. Dieses, ein weißer, unlöslicher Niederschlag, wurde vollkommen ausgewaschen und mit der entsprechenden, nach der Menge des angewandten Natronsalzes berechneten Menge einer titrirten Salzsäure behandelt. Dabei löst es sich auf, und aus der Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen das achtfachsaure Salz in sehr kleinen glasglänzenden Krystallen. Die Krystalle sind unter denen der beschriebenen Salze dieser Gruppe die kleinsten, unter der Loupe jedoch deutlich als schiefe Prismen erkennbar. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, leicht jedoch in heißem Wasser. Beim Erhitzen verhält es sich ganz so, wie das Barytsalz. Der Kalk wurde durch Aufschließen mit kohlensaurem Natron als kohlenaurer Kalk abgeschieden und als Ätzkalk gewogen.

I.	1·5936 Grm. des Salzes gaben	0·3379 Grm. Wasser	und	0·0586 Grm. Kalk.
II.	0·7473	von zweiter Bereitung gaben	0·1602 Grm. Wasser.	
III.	0·8331	derselben	0·1788	„
IV.	3·1145		0·1068	Kalk.

In Procenten enthielt es daher:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kalk .	3·677	—	—	3·429	3·553
Wasser	21·203	21·437	21·462	—	21·367

was mit der Formel  $\text{CaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{HO}$  stimmt.

	Berechnet	Gefunden
CaO	3·733	3·553
8MoO <sub>3</sub>	74·667	—
18HO	21·600	21·367

## Doppelsalze der Molybdänsäure.

Kali-Natrongoppelsalz  $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$ . Ich gelangte zu diesem Salze bei den Versuchen, welche ich anstellte um zu erfahren, ob die dreifachsauren Alkalisalze der Molybdänsäure durch Basen vertretbares Wasser enthalten. Dabei ergab sich Folgendes: Bringt man zu einem Äquivalent des Salzes  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ , ein Äquivalent kohlen-saures Natron, so wird das Natron unter Entweichen der Kohlensäure aufgenommen, und aus der Lösung erhält man beim Verdunsten nicht etwa ein Salz, welches  $2\text{NaO}$  auf  $3\text{MoO}_3$  enthält, sondern die Verbindung  $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$ . Aus der Mutterlauge schießt nach diesem Salz, das einfachsaure  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$  an. Bringt man zu 1 Äquivalent  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ , 2 Äquivalente kohlen-saures Natron, so erhält man das Salz  $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ . Wenn man das Salz  $\text{KO}, 3\text{MoO}_3 + \text{HO}$  mit Wasser anrührt und unter Erwärmen kohlen-saures Natron einträgt bis zur Sättigung, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen und man erhält eine klare Lösung, die beim Verdunsten ein schön krystallisirendes Salz liefert, welches die Zusammensetzung  $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$  besitzt. Dieselbe Verbindung erhält man auch auffallender Weise, wenn man 1 Äquivalent  $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  mit 2 Äquivalenten kohlen-saurem Kali zusammen-bringt. Es bildet sich nicht ein Salz, in welchem auf  $3\text{MoO}_3$ , ein  $\text{NaO}$  und  $2\text{KO}$  enthalten sind, sondern das Doppelsalz obiger Zusam-mensetzung, welches zuerst krystallisirt und dann das Salz  $\text{KO}, \text{MoO}_3$ , welches aus der Mutterlauge von jenem anschießt.

Dieses Doppelsalz der Molybdänsäure ist jenes, auf das ich bereits beim Salz  $\text{KO}, \text{MoO}_3$  hingedeutet habe. Es krystallisirt in schönen, wasserhellen, ziemlich großen, hexagonalen Prismen mit der Endfläche, deren Combinationskanten gewöhnlich durch Flächen einer sechsseitigen Pyramide abgestumpft erscheinen; selten tritt die Pyramide ohne Endfläche auf. Es ist in kaltem und heißem Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich beim Behandeln mit kaltem Wasser leicht wieder auf. Unzweifelhaft ist dieses Salz dasselbe,

welches Delafontaine<sup>1)</sup> als neutrales molybdänsaures Kali von der Zusammensetzung  $\text{KO}, \text{MoO}_3 + 5\text{HO}$  beschreibt. Es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit diesem vermeintlichen Kalisalze überein. Wie ich bei dem einfachsauren Kalisalze angegeben habe, gelingt es nicht, durch Zusammenschmelzen gleicher Äquivalente von Molybdänsäure und reinem kohlsauren Kali ein anderes einfachsaures Salz zu erhalten, als das beschriebene kleinkrystallisirende, wasserfreie, welches erst bei hoher Temperatur schmilzt. Delafontaine hat bei seinem Salze bloß das Wasser bestimmt; daß eine bloße Wasserbestimmung keinen Anhaltspunkt bietet für die Feststellung der Zusammensetzung eines Salzes, ist klar. Stützt man sich dabei auf die angewendeten äquivalenten Mengen von Basis und Säure, so ist dies keineswegs zuverlässig, besonders wenn man sich vorher nicht von der vollkommenen Reinheit der benützten Präparate überzeugt hat. Und selbst dann, wenn letzteres der Fall, kann man nicht sicher gehen, besonders bei Körpern, wie die Molybdänsäure, deren Moleküle so leicht beweglich sind und die so mannigfaltige Verbindungen zu liefern im Stande sind. Es zeigt sich ja bei der Darstellung des einfachsauren Kalisalzes, daß man trotz den angewendeten gleichen Äquivalenten von Molybdänsäure und kohlsaurem Kali, nicht bloß das neutrale Salz erhält, sondern daß aus der Lösung der geschmolzenen Masse immer zuerst eine ziemliche Menge eines andern säurereicheren Salzes herauskrystallisirt. Daß Delafontaine beim Schmelzen von Molybdänsäure mit kohlsaurem Kali jenes Doppelsalz erhalten konnte, hat jedenfalls seinen Grund in der Unreinheit des angewendeten kohlsauren Kali's, welches eine beträchtliche Menge kohlsaures Natron enthalten haben mag. Ich erhielt auch wirklich dieselbe Verbindung als ich Molybdänsäure mit einem Gemenge der beiden kohlsauren Salze zusammenschmolz, in Wasser löste, und krystallisiren ließ. Ich habe sie auch wiederholt dargestellt durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Kalilauge, welche im hiesigen Laboratorium zu solchen Zwecken gebraucht wird, bei denen es auf eine Reinheit derselben nicht ankommt. Diese Kalilauge war aus käuflicher, gereinigter Pottasche dargestellt und fast zwei Drittel des Alkaligehaltes derselben bestand, wie ich mich überzeugte, aus Natron, so daß die verwendete Potta-

---

1) Journ. f. pract. Chem. XCV. 138.

sche ziemlich stark mit Soda verfälscht gewesen sein muß. Es ist besonders bei der Darstellung molybdänsaurer Salze ungemein wichtig, bei der Wahl der Materialien sehr vorsichtig zu sein und sie sorgfältig auf ihre Reinheit zu prüfen, weil man sich sonst den größten Täuschungen ausgesetzt sehen kann.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ergibt sich aus den Analysen, wie folgt:

- I. 1 4553 Grm. gaben 0·4105 Grm. Wasser und 0·6163 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium; Kali und Natron wurden indirect bestimmt; es wurden erhalten 1·3923 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0 3438 Grm. Chlor; daraus ergibt sich 0·1457 Grm. Kali und 0·2042 Grm. Natron.
- II. 1·118 von einer zweiten Bereitung gaben 0·3113 Grm. Wasser und 0·4815 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium; diese lieferten 0·6141 Grm. Kaliumplatinchlorid; entsprechend 0·1874 Grm. Chlorkalium oder 0·1183 Grm. Kali; daher 0·1558 Grm. Natron.
- III. 1·3272 von einer dritten Bereitung gaben 0·3736 Grm. Wasser und 0·687 Grm. schwefelsaurem Kali + schwefelsaures Natron; die indirecte Bestimmung der Alkalien gab 1·05 Grm. schwefelsauren Baryt = 0·3605 Grm. Schwefelsäure, woraus sich 0·138 Grm. Kali und 0·1885 Grm. Natron ergeben.
- IV. 1·4483 von derselben Bereitung gaben 0·4115 Grm. Wasser und 0·6152 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium; diese 0·7772 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0·2371 Chlorkalium oder 0·1497 Grm. Kali; daher 0·2003 Grm. Natron.
- V. 0·7617 desselben Salzes gaben 0·3866 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0·0743 Grm. Kali.

Das Salz enthält also in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kali	10·011	10·581	10·397	10·336	9·780	10·221
Natron . .	14·031	13·935	14·202	13·830	—	13·999
Wasser . .	28·190	27·844	28·149	28·412	—	28·149

Daraus ergibt sich die Formel  $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$ .

	Berechnet	Gefunden
KO	10·581	10·221
2NaO	13·929	13·999
3MoO <sub>3</sub>	47·182	—
14HO	28·308	28·149

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten;

	I.	II	III.	IV.	Mittel
Kali	14·945	14·664	14·471	14·438	14·379
Natron	19·544	19·313	19·767	19·319	19·486

Die Formel  $KO, 2NaO, 3MoO_3$  verlangt 14·760 Proc. Kali und 19·429 Proc. Natron.

### Doppelsalze, welche die einfachsaure molybdänsaure Magnesia mit den einfachsauren Alkalisalzen bildet.

Ich habe bereits früher auf die Analogie jenes Magnesiasalzes mit der Schwefelsauren Magnesia, hinsichtlich der Bildung gewisser Doppelsalze, hingewiesen, und führe im Nachstehenden das Nähere darüber an.

Molybdänsaure Kali-Magnesia  $KO, MgO, 2MoO_3 + 2HO$ . Diese Verbindung entsteht einfach, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen der Salze  $MgO, MoO_3 + 7HO$  und  $KO, MoO_3$  vermischt. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade, oder Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, krystallisirt das Doppelsalz heraus. Es bildet sehr kleine, lebhaft glasglänzende, zu krustenförmigen Drusen sich vereinigende Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich langsam, leicht in heißem Wasser löslich sind. Das Salz ist luftbeständig, verliert beim mäßigen Erhitzen das Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen Masse von krystallinischem Gefüge erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich bei Behandlung mit Wasser schon in der Kälte, schneller in der Wärme, vollkommen auf.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

- I. 0·7148 Grm. gaben 0·1840 Grm. pyrophosphors. Magnesia = 0·0663 Grm. Magnesia.
- II. 0·9698 desselben Salzes gaben 0·0774 Grm. Wasser.
- III. 0·7349 von einer zweiten Bereitung gaben 0·0616 Grm. Wasser und 0·187 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0·0674 Grm. Magnesia.
- IV. 0·8665 desselben Salzes gaben 0·0706 Grm. Wasser, 0·2205 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0795 Grm. Magnesia und 0·3380 Grm. schwefelsaures Kali = 0·1828 Grm. Kali.
- V. 0·8422 von einer dritten Bereitung gaben 0·0707 Grm. Wasser und 0·3227 Grm. schwefelsaures Kali = 0·1745 Grm. Kali.

In 100 Theilen enthält daher das Salz:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kali	—	—	—	21·096	20·72	20·908
Magnesia .	9·275	—	9·171	9·170	—	9·205
Wasser	—	7·981	8·382	8·147	8·394	8·226

Dem entspricht die Formel:  $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ .

	Berechnet	Gefunden
KO	20·924	20·908
MgO	8·885	9·205
2MoO <sub>3</sub>	62·195	—
2HO	7·996	8·226.

Zur Bestimmung des Kali's wurde zuerst die Molybdänsäure, auf früher angegebene Weise abgeschieden, dann die Magnesia von Kali nach bekannter Methode getrennt.

Molybdänsäure Ammonmagnesia  $\text{NH}_4\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ . Dieses, der vorhergehenden Verbindung analog zusammengesetzte Salz, wurde auf dieselbe Weise dargestellt, nämlich durch Vermischen der Lösungen von  $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  und  $\text{NH}_4\text{O}, \text{MoO}_3$  in entsprechendem Verhältniß, Abdampfen auf dem Wasserbade, oder freiwilliges Verdampfen. Es kann auch erhalten werden, durch Versetzen der Lösung des Salzes  $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  mit Ammon, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Magnesiahydrate und Krystallisirenlassen. Es tritt in größeren Krystallen auf, als das Kalidoppelsalz und liefert auch leicht lose Krystalle; dieselben haben, dem Ansehen nach die gleiche Form mit denen der Kaliverbindung und sind wahrscheinlich damit isomorph.

Das Salz ist im Wasser leicht löslich, verliert bei schwachem Glühen das Wasser und das Ammon. Der Rückstand kann durch Behandlung mit Salzsäure und Ätzammoniak leicht in Lösung gebracht werden.

- I. 0·8247 Grm. verloren beim Glühen 0·177 Grm. = Ammon + Wasser und gaben 0·2284 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, welcher 0·0825 Grm. Magnesia entsprechen.
- II. 0·9852 desselben Salzes verloren beim Glühen 0·2101 Grm. und gaben 0·2719 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·098 Grm. Magnesia.
- III. 0·8438 von einer zweiten Bereitung gaben 0·1833 Grm. Glühverlust und 0·2297 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0828 Grm. Magnesia.

- IV. 0·8168 Grm. von derselben Bereitung wie I und II gaben 0·8715 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0·1015 Grm. Ammon.  
 V. 0·7003 von anderer Bereitung gaben 0·7662 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0·0892 Grm. Ammon.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Magnesia . . .	10·000	9·947	9·813	—	—	9·920
Ammon + Wasser	21·462	21·325	21·723	—	—	21·503
Ammon	—	—	—	12·421	12·730	12·575

Dies entspricht der Formel  $\text{NH}_4\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ .

	Berechnet		Gefunden	
$2\text{MoO}_3$	68·628	} 21·568	—	} 21·503
MgO	9·804		9·920	
$\text{NH}_4\text{O}$	12·745		12·575	
2HO	8·823		—	

Die Zusammensetzung der eben beschriebenen Verbindungen beweist, daß dieselbe analog ist der jener Doppelsalze, welche die schwefelsaure und chromsaure Magnesia mit den entsprechenden Alkalisalzen bildet. Nur ist bei den gewöhnlichen Schwefelsäuredoppelsalzen der Wassergehalt ein anderer, während die chromsaure Kali-Magnesia auch mit 2 Äquivalenten Wasser krystallisirt. Solche Doppelsalze mit 2 Äquivalenten Wasser sind aber auch von der Schwefelsäure bekannt, indem *Maignac* derlei Verbindungen, wie  $\text{KO}, \text{MnO}, 2\text{SO}_3 + 2\text{H}$  und  $\text{KO}, \text{FeO}, 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ , dargestellt hat<sup>1)</sup>. Diese entstehen aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern krystallisiren bei 40 bis 60 Grad mit jenem Wassergehalt aus ihrer Lösung.

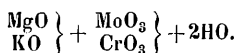
Um weitere Belege für die Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure zu erhalten, versuchte ich, in jenen Doppelsalzen die Molybdänsäure theilweise durch Schwefelsäure oder Chromsäure zur substituiren, und gelangte zu folgenden Resultaten:

Beim Kali-Magnesia Doppelsalz gelang mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure nicht, indem durch Zusammenbringen von Lösungen äquivalenter Mengen von molybdän-

<sup>1)</sup> Jahresber. v. *Liebig* u. *Kopp* f. 1856. 381 u. 397.

saurer Magnesia und schwefelsaurem Kali, beide Salze, ihrem Löslichkeitsverhältnisse entsprechend, getrennt krystallisirten. Beim Vermischen der Lösungen von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammon und freiwilliges Verdunsten oder Abdampfen bis zur Krystallisation, erhielt ich ein Salz in bestimmbar, gleichartigen, ziemlich großen Krystallen, die schön ausgebildet sind und Molybdänsäure, Schwefelsäure, Magnesia und Ammon enthalten. Die Zusammensetzung derselben ist jedoch durchaus nicht analog jener der oben beschriebenen Doppelsalze, sondern scheint, nach den bisher erhaltenen analytischen Resultaten zu schließen, eine ganz eigenthümliche zu sein. Diese interessanten Krystalle sind dieselben, welche ich bereits einmal erwähnte bei der Beschreibung der von mir befolgten Methode der Gewinnung von molybdänsaurem Ammon aus Gelbbleierz. Krystalle von ganz derselben Form erhielt ich, als ich bei dem analogen Versuche statt schwefelsaurem Ammon, chromsaures Ammon anwendete. Das Nähere über diese Verbindungen werde ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Ich habe oben angegeben, daß mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure im Kali-Magnesiadoppelsalz nicht gelang; dagegen habe ich einen Erfolg aufzuweisen mit der Chromsäure; ich erhielt folgendes Salz:



Es ist als molybdänsaure Kali-Magnesia zu betrachten, worin die Hälfte der Molybdänsäure durch Chromsäure vertreten ist. Ich erhielt dasselbe durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von einfach molybdänsaurer Magnesia und einfach chromsaurem Kali, und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder Abdampfen auf dem Wasserbade. Die Krystalle sind auch sehr klein, unter dem Mikroskope betrachtet, alle gleichartig und scheinen dieselbe Form zu besitzen, wie die der molybdänsauren Kali-Magnesia. Das Salz zeigt eine hellgelbe Farbe, ähnlich der des neutralen, chromsauren Kali's. In kaltem und heißem Wasser ist es leicht löslich. Bei mäßigem Erhitzen verliert es das Wasser, und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hellgelben Masse von krystallinischer Structur erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich langsam in kaltem, schneller in heißem Wasser vollkommen auf.



Die Chromsäure wurde bei der Analyse als Chromoxyd bestimmt, welches nach vorhergegangener Abscheidung der Molybdänsäure (durch Schwefelammonium und Salzsäure), durch Fällung mit kohlen-saurem Baryt von Magnesia und Kali getrennt wurde.

- I. 0·7677 Grm. gaben 0·0666 Grm. Wasser und 0·2102 Grm. pyrophosphor-saure Magnesia = 0·0757 Grm. Magnesia.  
 II. 0·8790 desselben Salzes gaben 0·0767 Grm. Wasser, 0·2445 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0·0881 Grm. Magnesia und 0·1660 Chromoxyd = 0·2182 Grm. Chromsäure.  
 III. 1·2284 von einer zweiten Bereitung gaben 0·1116 Grm. Wasser und 0·2312 Grm. Chromoxyd = 0·304 Grm. Chromsäure.  
 IV. 1·3471 von derselben Bereitung wie I. und II. gaben 0·1156 Grm. Wasser und 0·5573 Grm. schwefelsaures Kali = 0·3014 Grm. Kali.  
 V. 1·3493 von einer dritten Bereitung gaben 0·3552 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia = 0·128 Grm. Magnesia und 0·5658 Grm. schwefelsaures Kali = 0·3059 Grm. Kali.

Das Salz enthält daher in 100 Theilen:

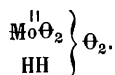
	I.	II.	III.	IV	V.	Mittel
Kali	—	—	—	22·374	22·671	22·522
Magnesia	9·863	10·025	—	—	9·486	9·791
Chromsäure	—	24·823	24·749	—	—	24·786
Wasser	8·675	8·726	9·083	8·582	—	8·766

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:  $\text{KO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CrO}_3 + 2\text{HO}$ .

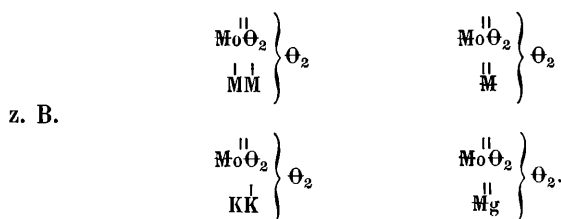
	Berechnet	Gefunden
$\text{KO}$	22·953	22·522
$\text{MgO}$	9·746	9·791
$\text{MoO}_3$	34·115	—
$\text{CrO}_3$	24·415	24·786
$2\text{HO}$	8·771	8·766.

Um die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze mit den modernen theoretischen Anschauungsweisen in Einklang zu bringen, muß man das Äquivalentgewicht des Molybdäns verdoppeln um sein Atomgewicht zu erhalten, und dieses also  $\text{Mo} = 92$  setzen. Eine Hauptstütze dafür bietet bekanntlich die spezifische Wärme dieses Metalles. Man begegnet in neuester Zeit vielfach der Annahme, daß das Radikal  $\text{Mo} = 92$  sechswerthig sei. Berücksichtigt man die, auf

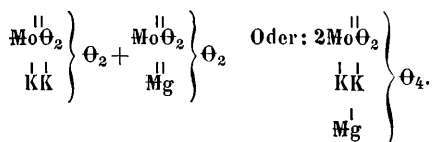
der Bildung ähnlicher Doppelsalze beruhende Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure, so läßt sich in der ersteren die Atomgruppe  $\text{Mo}\Theta_2$  als Säureradikal annehmen, welches dann, wenn  $\text{Mo}$  sechswerthig ist, zweiwerthig wird. Den einfach-sauren Salzen der Molybdänsäure würde dann ein dem Schwefelsäurehydrat analoges Hydrat der Molybdänsäure zu Grunde liegen, nämlich:



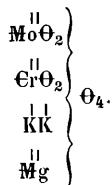
Die neutralen Salze wären dann zu schreiben, wenn allgemein  $\text{M}$  ein einwerthiges und  $\text{M}$  ein zweiwerthiges Metall bedeutet:



Die Doppelsalze:



Jenes Doppelsalz, welches Molybdänsäure und Chromsäure enthält, könnte dann die Formel erhalten:

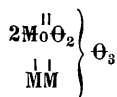


Was nun die mehrfachsaurigen Salze anbelangt, so habe ich schon hie und da Andeutungen über die Vertretbarkeit des Wasserstoffes durch Metalle gemacht; ich will noch bemerken, daß in den zwei-, drei- oder vierfachsaurigen Salzen kein weiterer durch Metalle vertretbarer Wasserstoff vorhanden ist, indem jene bei dem Versuche, mehr Basis hineinzubringen in mehrere verschiedene Salze zerfallen. Von

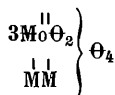
den Salzen der Zusammensetzung  $3\text{MoO}$ ,  $7\text{MoO}_3 + n\text{HO}$  gilt dasselbe. In den achtfachsauen Salzen wäre wohl noch ein vertretbares Wasserstoffatom anzunehmen, da bei Behandlung mit einem Äquivalent Basis die vierfachsauen amorphen Salze daraus erhalten werden können. Kommt noch mehr Basis zur Anwendung, so zerfallen sie auch in verschiedene Salze.

Es lassen sich somit für die verschiedenen Reihen von sauren Salzen folgende Formeln aufstellen:

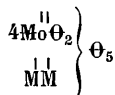
Für die zweifachsauen Salze:



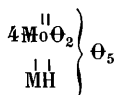
Für die dreifachsauen:



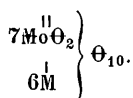
Für die vierfachsauen:



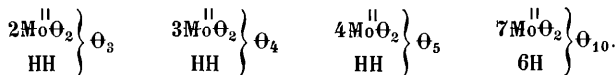
Für die achtfachsauen:



Für die Salze  $3\text{MoO}$ ,  $7\text{MoO}_3 + n\text{HO}$ :

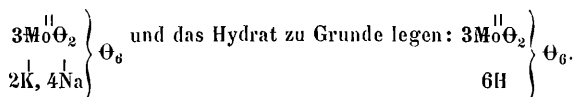


Es wären hiernach, in ähnlicher Weise, wie bei der Kieselsäure mehrere Poly-Molybdänsäuren anzunehmen, denen bestimmte Anhydride entsprechen und zwar:



Von diesen würden sich dann die mehrfachsauren Salze als sogenannte Anhydridsalze ableiten.

Ich habe ein Kali-Natron Doppelsalz beschrieben von der Zusammensetzung  $\text{KO}$ ,  $2\text{NaO}$ ,  $3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$ . In Übereinstimmung mit dem oben Angeführten, müßte man dafür die Formel aufstellen:



In diesem Falle sollten, was die Vertretung des Wasserstoffes durch verschiedene Metalle anbelangt, mehrfache Combinationen möglich sein. Damit steht jedoch im Widerspruch die auffallende, bei dem betreffenden Salze bereits angegebene Erscheinung, daß, wenn man das Verhältniß von Kali zum Natron umkehrt, und auf 1 Äquiv. Natron, 2 Äquiv. Kali nimmt, zwei verschiedene Salze entstehen, indem doch nur wieder jenes Doppelsalz, welches auf 1 Äquiv. Kali, 2 Äquiv. Natron enthält, entsteht, und nebenbei einfachmolybdänsaures Kali gebildet wird.

Ich habe bei mehreren der mehrfachsäuren Salze angegeben, daß darin bei verschiedenen Temperaturen fester gebundene Äquivalente Wasser zurückgehalten werden. Welche Stelle dieses Constitutionswasser darin spielt, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Persoz hat in neuerer Zeit, unter Annahme eines andern Atomgewichtes des Wolframs, für die Wolframsäure die Formel  $\text{W}\text{O}_2\text{O}_3$  in Vorschlag gebracht. Die analoge Formel, gestützt auf den so sehr ähnlichen Charakter der Wolframsäure und Molybdänsäure auch für letztere zu acceptiren, dürfte wohl, bei Beachtung der deutlich erkennbaren Analogie dieser Säure mit der Chromsäure und Schwefelsäure entschieden unzulässig erscheinen. Bei der großen Ähnlichkeit beider Säuren, was ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen anbelangt, wäre es eher angezeigt, für die Wolframsäure dieselbe Formel, wie für die Molybdänsäure, nämlich  $\text{W}\text{O}_3$  anzunehmen. Überhaupt hat jene Schreibweise der Wolframsäure, wenn man alle ihre Salze berücksichtigt an Einfachheit vor der andern gewiß nichts voraus.

Ich bemerke noch, daß es mir gelungen ist, mehrere, bisher unbekannte, mit den Verbindungen der Molybdänsäure analog zusammengesetzte Verbindungen der Wolframsäure darzustellen, worüber ich das Nähere in einer demnächst erscheinenden Abhandlung mittheilen werde.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [55\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Ullik Franz

Artikel/Article: [Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze. 767-818](#)