©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Molybdänsäure und ihre Verbindungen.

Von **Franz Ullik.**

Vertretung der Schwefelsäure durch Molybdänsäure in isomorphen Doppelsalzen.

In meiner ersten Abhandlung über die Verbindungen der Molybdänsäure theilte ich Versuche mit über die Vertretung dieser Säure in ihren Doppelsalzen durch Schwefelsäure und Chromsäure [1]). Ein Resultat derselben berührte ich nur flüchtig, da ich es noch nicht eingehender studirt hatte. Ich machte die Angabe, daß beim Vermischen der Lösungen von molybdänsaurer Magnesia und des schwefelsauren Ammons und Verdunsten, ein Salz in schönen, großen Krystallen erhalten wird, welche Ammon, Magnesia, Molybdänsäure und Schwefelsäure enthalten, und daß diese Verbindung eine ganz eigenthümliche Zusammensetzung zu haben scheine. Die nähere Untersuchung dieser Krystalle ergab, daß sie nebst den angeführten Bestandtheilen noch Wasser enthalten und daß ihre quantitative Zusammensetzung je nach der Bereitung eine verschiedene ist. Daraus war der Schluß auf isomorphe Mischungen zu ziehen, als welche sich jene Krystalle auch erwiesen. Sie gehören nämlich in die bekannte Reihe der isomorphen Doppelsalze der sogenannten Magnesiumgruppe und sind als $MgO, NH_4O, \left.\begin{matrix} xMoO_3 \\ ySO_3 \end{matrix}\right\} + 6HO$, als schwefelsaure Ammonmagnesia zu betrachten, in welcher wechselnde Mengen von Schwefelsäure durch Molybdänsäure vertreten sind. Man erhält sie sehr leicht, wenn man Lösungen von molybdänsaurer Magnesia ($MgO, MoO_3 + 7HO$) und schwefelsaurem Ammon, oder von

[1]) Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. LV. II. Abth. Mai 1867. S. 814.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon (NH_4O, MoO_3) vermischt und zur Krystallisation bringt. Auch gelangt man dazu durch Behandlung eines Gemenges von Molybdänsäure mit schwefelsaurer Magnesia, mit verdünntem Ätzammoniak, und Krystallisirenlassen. Läßt man die Lösungen freiwillig verdampfen, oder bewirkt man die Krystallisation durch Abdampfen und Abkühlen, so sind die Salze arm an Molybdänsäure, und zwar desto ärmer, je länger die Verdunstung dauerte, d. h. je verdünnter die Lösungen waren. Geht aber die Krystallisation rasch vor sich, so sind die Krystalle reich an Molybdänsäure; dies ist auch dann der Fall, wenn die Lösungen einen bedeutenden Überschuß von molybdänsaurem Ammon enthalten. Solche Krystalle erhält man daher, wenn man heiße, concentrirte oder gesättigte Lösungen beider einfachen Salze vermischt und durch Abkühlen zum Krystallisiren bringt, oder wenn man auf ein Äquivalent schwefelsaurer Magnesia viel mehr als ein Äquivalent molybdänsaures Ammon nimmt und freiwillig verdunsten läßt. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem Verhalten der Lösung des molybdänsauren Ammons, welches beim freiwilligen oder mit Hilfe der Wärme bewirkten Verdampfen sich zersetzt, indem NH_3 entweicht und das Salz $3NH_4O, 7MoO_3 + 4HO$ entsteht, welches an der Bildung des Doppelsalzes nicht Theil nimmt. Bei der Bereitung der an Molybdänsäure ärmeren Doppelsalze durch langsame Verdunstung oder Abdampfen in der Wärme und Abkühlen, schießen auch aus der letzten Mutterlauge ansehnliche Mengen jenes säurereichen Ammonsalzes an. Dieselbe Ursache mag auch das Verhalten der molybdänsäurereichen Doppelsalze haben. Während nämlich die molybdänsäurearmen Doppelsalze luftbeständig sind, zersetzen sich jene beim Liegen an der Luft ziemlich schnell, indem sie Ammoniak und Wasser abgeben; dies ist besonders bei der Analyse derselben zu beachten, welche, um richtige Resultate zu liefern, so rasch als möglich nach der Darstellung vorgenommen werden muß.

Diese Doppelsalze krystallisiren klinorhombisch; die molybdänsäureärmern sind mitunter ziemlich groß, sehr gut ausgebildet, besitzen lebhaften Glasglanz und Durchsichtigkeit und sind im Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen verlieren sie Ammoniak und Wasser und hinterlassen ein Gemenge von schwefelsaurer und molybdänsaurer Magnesia. Bei der Analyse dieser Verbindungen wurden direct bestimmt: die Magnesia, die Schwefelsäure, das Ammon, dann Wasser

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und Ammon zusammen. Nach Abzug von Magnesia, Schwefelsäure, Ammon und Wasser ergab sich die Molybdänsäure aus dem Verlust. Aus der direct bestimmten Summe von NH_4O und HO ergab sich nach Abzug des Ammons die Menge des Wassers. Magnesia, Schwefelsäure und Ammon wurden nach den bekannten gewöhnlichen Methoden bestimmt. Die Bestimmung von $NH_4O + HO$ geschah durch allmählig bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen des gepulverten Salzes mit einer überschüssigen Menge vollkommen reinen und innig damit gemengten Bleioxydes.

Ich habe sechs solche in ihrer Zusammensetzung variirende Salze analysirt.

I. Dargestellt durch Vermischen mäßig concentrirter Lösungen von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammon und freiwilliges Verdunsten.

0·6156 Grm. gaben 0·6156 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0648 = 10·526 Pct. Magnesia.

0·8776 Grm. gaben 0·8745 schwefels. Baryt entsprechend 0·3002 = 34·206 Pct. Schwefelsäure.

0·7324 Grm. gaben 0·3036 Ammon + Wasser = 41·452 Pct. Ammon + Wasser.

0·5028 Grm. gaben 0·2301 Platin entsprechend 0·0606 = 12·052 Ammon.

Für Molybdänsäure ergibt sich: 100—86·184 = 13·816 Pct.; für Wasser 41·452—12·052 = 29·400 Pct.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

		Sauerstoffgehalt		Verhältniß des Sauerstoffgehaltes
Magnesia.	10·526	4·210		1
Ammon	12·052	3·708		0·88
Schwefelsäure	34·206	20·523	25·26	6
Molybdänsäure	13·816	4·737		
Wasser	29·400	26·133		6·207

Die Verhältnißzahlen der Sauerstoffgehalte nähern sich genügend den Zahlen 1 1 6 6.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. Erhalten durch freiwilliges Verdampfen der vereinigten Lösungen von molybdänsaurem Ammon und schwefelsaurer Magnesia.

a) 0·7720 Grm. gaben 0·233 phosphors. Magnesia entsprechend 0·0840 Magnesia.

1·5288 Grm. gaben 1·6730 schwefels. Baryt entsprechend 0·5744 Schwefelsäure.

0·7223 Grm. gaben 0·3054 Ammon + Wasser.

0·6897 Grm. gaben 0·3488 Platin entsprechend 0·0918 Ammon.

b) 0·7089 Grm. gaben 0·2140 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0771 Magnesia.

1·029 Grm. gaben 1·1154 schwefels. Baryt entsprechend 0·3829 Schwefelsäure.

0·7126 Grm. gaben 0·3024 Ammon + Wasser.

In Procenten:

	a	*b*	Mittel
Magnesia	10·880	10·876	10·878
Schwefelsäure.....	37·571	37·210	37·390
Ammon + Wasser.....	42·281	42·436	42·358
Ammon	13·310	—	13·310

Molybdänsäure = 100—90·626 = 9·374 Pct.; Wasser = 42·358—13·310 = 29·048 Pct.

		Sauerstoffgehalt		Verhältniß
Magnesia ..	10·878	4·351		1
Ammon	13·310	4·095		0·941
Schwefelsäure	37·390	22·428	25·642	5·893
Molybdänsäure	9·374	3·214		
Wasser	29·048	25·820		5·934

III. Erhalten durch Abdampfen der vereinigten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon bis zur Salzhaut und Krystallisirenlassen.

0·6220 Grm. gaben 0·1903 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0685 = 11·012 Pct. Magnesia.

0·5824 Grm. gaben 0·709 schwefels. Baryt entsprechend 0·2434 = 41·792 Pct. Schwefelsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·9238 Grm. gaben 0·4043 Ammon + Wasser = 43·764 Pct. Ammon + Wasser.

0·6066 Grm. gaben 0·3208 Platin entsprechend 0·0845 = 13·930 Pct. Ammon.

Molybdänsäure = 100—96·568 = 3·432 Pct.; Wasser = 43·764—13·930 = 29·834 Pct.

		Sauerstoffgehalt		Verhältniß
Magnesia . . .	11·912	4·404		1
Ammon	13·930	4·286		0·973
Schwefelsäure	41·792	25·075	26·251	5·960
Molybdänsäure	3·432	1·176		
Wasser	29·834	26·519		6·021

IV. Dargestellt durch freiwilliges Verdampfen der vermischten concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon, wobei auf ein Äquivalent schwefelsaurer Magnesia ungefähr zwei Äquivalente molybdänsaures Ammon genommen wurde.

0·6649 Grm. gaben 0·1700 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0612 = 9·204 Pct. Magnesia.

0·7036 Grm. gaben 0·3374 schwefels. Baryt entsprechend 0·1158 = 16·458 Pct. Schwefelsäure.

0·7773 Grm. gaben 0·2781 Ammon + Wasser = 35·777 Pct. Ammon + Wasser.

0·7507 Grm. gaben 0·3390 Platin entsprechend 0·0892 = 11·882 Pct. Ammon.

Molybdänsäure = 100—61·439 = 38·561 Pct.; Wasser = 35·777—11·882 = 23·895 Pct.

		Sauerstoffgehalt		Verhältniß
Magnesia	9·204	3·681		1
Ammon	11·882	3·636		0·993
Schwefelsäure	16·458	9·874	23·095	6·274
Molybdänsäure	38·561	13·221		
Wasser	23·895	21·240		5·770

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

V. Erhalten durch Vermischen der heißen sehr concentrirten Lösungen gleicher Äquivalente von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammon und Erkaltenlassen.

a) 0·8342 Grm. gaben 0·2290 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0825 Magnesia.

0·9647 Grm. gaben 0·5628 schwefels. Baryt entsprechend 0·1932 Schwefelsäure.

1·0465 Grm. gaben 0·3878 Ammon + Wasser.

0·7425 Grm. gaben 0·3385 Platin entsprechend 0·0891 Ammon.

b) 0·5731 Grm. gaben 0·1540 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0555 Magnesia.

0·6864 Grm. gaben 0·2524 Ammon + Wasser.

0·9777 Grm. gaben 0·4443 Platin entsprechend 0·1170 Ammon.

In Procenten:

	a	*b*	Mittel
Magnesia	9·888	9·684	9·786
Schwefelsäure	20·026	—	20·026
Ammon + Wasser	37·057	36·771	36·914
Ammon	12·000	11·966	11·983

Molybdänsäure = 100—66·726 = 33·274 Pct.; Wasser = 36·914—11·983 = 24·931 Pct.

		Sauerstoffgehalt		Verhältniß
Magnesia	9·786	3·914		1
Ammon	11·983	3·687		0·942
Schwefelsäure	20·026	12·015	23·423	5·984
Molybdänsäure	33·274	11·408		
Wasser	24·931	22·161		5·662

VI. Dargestellt durch Vermischen heißer sehr concentrirter Lösungen gleicher Äquivalente von schwefelsaurer Magnesia und molybdänsaurem Ammon und Krystallisiren durch Erkalten.

a) 0·7795 Grm. gaben 0·2210 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0796 Magnesia.

0·5803 Grm. gaben 0·4780 schwefels. Baryt entsprechend 0·1641 Schwefelsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·6755 Grm. gaben 0·2749 Ammon + Wasser.
0·6120 Grm. gaben 0·2962 Platin entsprechend 0·0780 Ammon.

b) 0·6882 Grm. geben 0·1930 pyrophosphors. Magnesia entsprechend 0·0695 Magnesia.
0·6223 Grm. gaben 0·5130 schwefels. Baryt entsprechend 0·1761 Schwefelsäure.
0·8485 Grm. gaben 0·3435 Ammon + Wasser.

In Procenten:

	a	*b*	Mittel
Magnesia	10·211	10·098	10·154
Schwefelsäure	28·278	28·298	28·288
Ammon + Wasser	40·695	40·483	40·589
Ammon	12·745	—	12·745

Molybdänsäure = 100—79·031 = 20·969 Pct.; Wasser = 40·589—12·745 = 27·844 Pct.

		Sauerstoffgehalt		Verhältniß
Magnesia	10·154	4·061		1
Ammon	12·745	3·922		0·965
Schwefelsäure	28·288	16·972	24·161	5·949
Molybdänsäure	20·969	7·189		
Wasser	27·844	24·750		6·094

Aus den analytischen Resultaten ist zu entnehmen, daß sich bei allen diesen Salzen das Sauerstoffverhältniß zwischen Magnesia, Ammon, Säure und Wasser annähernd genug wie 1:1:6:6 herausstellt, wenn Schwefelsäure und Molybdänsäure als einander vertretend angenommen werden. Die Zusammensetzung läßt sich daher durch die Formel $MgO, NH_4O, \left.\begin{matrix} xMoO_3 \\ ySO_3 \end{matrix}\right\} + 6HO$ ausdrücken.

Jene dieser Salze, welche einen bedeutenden Gehalt an Molybdänsäure besitzen, haben den unverkennbaren Habitus der schwefelsauren Doppelsalze der Magnesiumgruppe; die an Molybdänsäure armen dagegen zeigen einen anderen Habitus, was davon herrührt, daß gewisse Flächen an ihnen vorherrschen, die den ersteren zwar nicht fehlen, aber in ihrer Entwicklung gegen andere bedeutend zu-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

rücktreten. Die analysirten Krystalle, welche ich mit II, III und IV bezeichnet habe, wurden von Herrn Oberbergrath Prof. von Zepharovich[1]) krystallographisch untersucht und als isomorph erkannt mit den bekannten schwefelsauren Doppelsalzen der sogenannten Magnesiumgruppe. Es ist somit erwiesen, daß in dem schwefelsauren Magnesia-Ammon-Doppelsalz wechselnde Mengen von Schwefelsäure durch Molybdänsäure vertreten werden können, ohne wesentlichen Einfluß auf die Krystallform.

Ich muß noch bemerken, daß ich durch Zusammenbringen von molybdänsaurer Magnesia mit einfach chromsaurem Ammon in wässeriger Lösung und freiwillige Verdunstung gelbe Krystalle erhielt, welche Ammon, Magnesia, Chromsäure, Molybdänsäure und Wasser enthielten, und ganz ähnliche Krystallform mit den von mir untersuchten molybdänsäurearmen, schwefelsäurehaltigen Doppelsalzen zeigten. Da die chromsauren Salze isomorph mit den schwefelsauren sind, läßt sich schließen, daß jene gelben Krystalle bezüglich der Zusammensetzung und Krystallform ganz analog sind den Schwefelsäure und Molybdänsäure enthaltenden Doppelsalzen. Analysirt habe ich die chromsäurehaltigen Krystalle nicht.

Hydrate der Molybdänsäure.

Bei der Beschreibung der löslichen Modification der Molybdänsäure in meiner früheren Abhandlung habe ich angegeben, daß jene Säure, wenn sie erhitzt wird, bei bestimmten Temperaturen constante Mengen von Wasser zurückhält. Ich habe Versuche in dieser Richtung angestellt und gefunden, daß diese constanten Wassermengen bestimmten Hydraten ganz gut entsprechen. Bei dem Versuche wurde mit der größtmöglichen Genauigkeit zu Werke gegangen. Die hiezu verwendeten Säuremengen stammten von drei von einander unabhängigen Bereitungen. Ich bezeichne sie mit *A*, *B* und *C*. Die Säuren wurden eigens zu dem vorliegenden Zwecke äußerst sorgfältig in ganz reinem Zustande aus Barytsalzen nach der von mir beschriebenen Methode dargestellt. Verfahren wurde wie folgt: Die gepulverte Säure wurde in dünnwandigen mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Fläschchen der betreffenden Temperatur ausge-

---

[1]) Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. LVIII. II. Abth. Juni 1868. S. 118.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

setzt, bis drei oder vier der letzten Wägungen übereinstimmten, also mit Sicherheit anzunehmen war, daß die Säure nichts mehr am Gewichte verlor. Der Zeitraum zwischen je zwei der letzten Wägungen, während welchem die Säure bei der betreffenden Temperatur erhitzt wurde, betrug zwei, drei auch vier Tage. Dann wurde eine bestimmte Menge dieser getrockneten Säure in einem tarirten Platintiegel ausgewogen und die noch darin enthaltene Wassermenge durch Erhitzen bei höchst gelinder Glühhitze bestimmt.

Resultate bei 100 Grad.

A.	1·0433 Grm. der getrockn. Säure gaben	0·0675	Grm. Wasser.
B.	1·3682	0·0801	
C.	1·2674 „	0·0808	

Der Procentgehalt an Wasser ist somit:

A	*B*	*C*	Mittel
6·471	5·854	6·375	6·233

6·233 Pct. Wasser entsprechen einem Hydrate von der Zusammensetzung $2MoO_3 + HO$, welches 6·04 Pct. Wasser verlangt.

Ich muß hier Versuche einschalten, die ich anstellte, um zu erfahren, wie viel Wasser die Säure beim Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zurückhält. Ich erhielt Resultate, die denen bei 100° sich ergebenden so nahe stehen, daß man annehmen kann, die über Schwefelsäure getrocknete Säure sei dasselbe Hydrat, wie die bei 100° erhitzte. Die Molybdänsäure verliert aber über Schwefelsäure das Wasser nur sehr langsam, und es dauerte mehrere Monate, bis die letzten Wägungen, zwischen denen ich immer zwei bis drei Wochen verstreichen ließ, eine Constanz des Gewichtes anzeigten. Jede dritte Woche wurde die gebrauchte Schwefelsäure durch frische ersetzt.

B. 1·5708 Grm. der über Schwefels. getrockneten Säure gaben 0·1030 Wasser = 6·557 Pct.

C. 1·8625 Grm. der über Schwefels. getrockneten Säure gaben 0·1245 Wasser = 6·684 Pct.

Im Mittel enthielt die Säure also 6·620 Pct. Wasser.

Resultate bei 120 Grad.

A.	0·8768 Grm. der erhitzten Säure gaben	0·0288	Grm. Wasser.
B.	0·7623	0·0225	
C.	1·5615	0·0509	

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In Procenten:

A	*B*	*C*	Mittel
3·284	2·951	3·259	3·164

3·164 Pct. Wasser entsprechen einem Hydrate von der Zusammensetzung $4MoO_3 + HO$, welches 3·114 Pct. Wasser verlangt.

Resultate nach dem Erhitzen zwischen 160 und 170 Grad.

A.	1·2378 Grm. der erhitzten Säure gaben	0·0187 Grm. Wasser.
B.	0·8485	0·0145
C.	1·1125	0·0183

In Procenten:

A	*B*	*C*	Mittel
1·510	1·708	1·644	1·620

1·62 Pct. Wasser entsprechen dem Hydrate $8MoO_3 + HO$, welches nach der Rechnung 1·581 Pct. Wasser fordert.

Außer diesen Bestimmungen will ich noch zwei anführen, die ich mit der Säure *A* bei 140—150 und bei 200 machte.

0·8992 Grm. der zwischen 140 und 150 erhitzten Säure gaben 0·0202 Grm. Wasser = 2·246 Pct.

2·246 Pct. Wassergehalt kommen am nächsten dem Hydrate $6MoO_3 + HO$, das 2·098 Pct. fordert.

Ein Hydrat $7MoO_3 + HO$ würde 1·803 Pct. Wasser verlangen. Da nun die Wassergehalte der möglichen Hydrate $6MoO_3 + H\Theta$, $7MoO_3 + HO$ und $8MoO_3 + HO$, nämlich 2·098, 1·803, 1·581 so wenig differiren, daß die Differenzen den Grenzen der Versuchsfehler nahe kommen, so machte ich innerhalb der Temperaturgrenzen 120 und 160 keine weiteren Versuche, weil aus dem angeführten Grunde keine verläßlichen Resultate zu erhalten waren, aus denen man mit Sicherheit ein bestimmtes Hydrat hätte ableiten können. Dasselbe gilt von Versuchen über die Temperatur von 170 hinaus.

Das Resultat eines Versuches bei 200 Grad mit der Säure *A* war folgendes:

1·3796 Grm. gaben 0·019 Wasser = 1·377 Pct. Diese Wassermenge entspricht zwar so ziemlich dem Hydrate $10MoO_3 + HO$, welches 1·269 Wasser verlangt; allein die berechneten Wassermengen der Hydrate $8MoO_3 + HO$ und $10MoO_3 + HO$ nämlich 1·581

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und 1·269 zeigen eine so geringe Differenz, daß meine vorhin ausgesprochenen Bedenken auch hier gerechtfertigt erscheinen.

Versuche, die ich zunächst bei 300 dann bei 270 und 250 anstellte, führten zu dem Ergebniß, daß bei diesen Temperaturen die Säure das ganze Wasser verliert.

Ich habe Seite 800 meiner oben citirten Abhandlung eine Eigenschaft der löslichen Molybdänsäure hervorgehoben, nämlich das Verhalten ihrer Lösung bei 100 Grad. Dampft man nämlich letztere auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein schwerlösliches, weißes, höchst fein zertheiltes Pulver ab. Ich sprach auch die Vermuthung aus, daß dieser Körper ein bestimmtes Hydrat sein dürfte. Die Flüssigkeit, aus der sich das weiße Pulver abgeschieden und die noch Säure gelöst enthält, geht beim Abfiltriren klar durch; beim Auswaschen mit reinem Wasser aber geht, sobald die saure Flüssigkeit verdrängt ist und die Substanz rein wird, diese durch's Filter und das Filtrat wird milchig getrübt. Die bis zu diesem Punkte ausgewaschene Substanz wurde bei 100 getrocknet und dann ihr Wassergehalt bestimmt.

I. 0·8667 Grm. gab.	0·0233 Grm. W.	= 2·688 Pct.	Mittel =	
II. 0·9771	0·0280	= 2·865	2·776 Pct. W.	

Dieser Wassergehalt entspricht dem Hydrate $5MoO_3 + HO$, welches 2·507 Pct. Wasser fordert.

Dasselbe Hydrat erhielt ich noch auf verschiedenen anderen Wegen.

I. Kocht man das Salz $MgO, MoO_3 + HO$, mit einem großen Überschuß von concentrirter Salpetersäure, so bildet sich ein weißer pulveriger Niederschlag, der sich mit salpetersäurehältigem Wasser gut auswaschen läßt und keine Magnesia enthält. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert er nahezu dieselbe Menge Wasser wie bei 100 Grad und stellt, bei dieser Temperatur getrocknet, das Hydrat $5MoO_3 + HO$ dar; denn

0·9275 Grm. des bei 100 Grad getrockneten weißen Pulvers gaben bei gelindem Glühen 0·024 Wasser, was 2·587 Pct. Wasser entspricht.

II. Kocht man eine Lösung der amorphen Molybdänsäure mit Schwefelsäure, so entsteht ein weißer Niederschlag, der in saurer Flüssigkeit sich leicht absetzt und filtriren läßt, in reinem Wasser

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aber sich fein zertheilt und dann milchig durch's Filter geht. Derselbe wurde durch Decantation mit salpetersäurehaltigem Wasser so lange gewaschen bis alle Schwefelsäure entfernt war, dann abfiltrirt, an der Luft und schließlich über Ätzkalk getrocknet, wodurch die anhängende Salpetersäure vollständig beseitigt wird. Bei 100 Grad getrocknet entspricht die Zusammensetzung dem Hydrate $5MoO_3+HO$; denn:

0·8142 Grm. gaben 0·0197 Grm. Wasser entsprechend 2·419 Procent.

Die Reihe der im Vorstehenden angeführten Versuche führt daher zur Annahme folgender Hydrate der Molybdänsäure:

$$2MoO_3, HO$$
$$4MoO_3, HO$$
$$5MoO_3, HO$$
$$8MoO_3, HO.$$

Muthmaßlich existiren auch die Hydrate $6MoO_3$, HO und $10MoO_3$, HO, zu deren Annahme unsichere Bestimmungen zu Grunde liegen, obzwar bei dem letzteren die Wahrscheinlichkeit dadurch erhöht wird, daß demselben, wie ich später zeigen werde, ein bestimmtes Salz entspricht. Auch den vier ersteren Hydraten entsprechen bestimmte Salze, zum Theil jene, die ich in meiner ersten Abhandlung anführte, zum Theil solche, die ich bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen erhielt und die ich später beschreiben werde.

Das erste Hydrat der Molybdänsäure, nämlich MoO_3, HO, welches einer Reihe wohl charakterisirter Salze zu Grunde gelegt werden muß, hätte vorläufig als hypothetisch zu gelten, obschon ich dasselbe auch erhalten habe. Allein ich gelangte nur ein einziges Mal und nur durch Zufall dazu, und war nicht im Stande es ein zweites Mal darzustellen. Ich glaube aber dennoch darüber berichten zu müssen, da ich nicht in Zweifel sein kann, jene Verbindung unter den Händen gehabt zu haben. Als ich einmal, in der Absicht säurereiche Salze darzustellen, das Salz MgO, MoO_3+7HO in wässeriger Lösung mit beiläufig der äquivalenten Menge Salpetersäure versetzte und längere Zeit stehen ließ, setzte sich zunächst eine geringe Menge eines feinen weißen Pulvers ab, das ich abfiltrirte. Dann blieb lange Zeit hindurch die Flüssigkeit ganz klar und verdunstete zu beträchtlicher Concentration, bis endlich krystallinische Krusten sich ab-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schieden, welche, unter der Loupe betrachtet, sich als ein Agregat feiner, nadelförmiger, schiefer Prismen präsentirten. Dieser Körper enthielt nur eine Spur von Magnesia und seine Zusammensetzung entsprach dem Hydrate MoO_3, HO.

2·072 Grm. der Substanz gaben 0·2559 Wasser entsprechend 12·350 Pct.

0·5063 Grm. verloren über Schwefelsäure getrocknet 0·003 Wasser; bei weiterem Trocknen bei 100 Grad änderte sich das Gewicht nicht mehr; der Gewichtsverlust beträgt blos 0·592 Pct., ist somit jedenfalls nur hygroskopisches Wasser, und es besitzt daher die Substanz bei 100 Grad noch dieselbe Zusammensetzung wie bei gewöhnlicher Temperatur. Diese 0·592 Pct. Wasser von den 12·350 Pct. der lufttrockenen Substanz abgezogen, bleiben als chemisch gebunden 11·758 Pct. Das Hydrat MoO_3, HO verlangt 11·392 Pct. Wasser. Die Substanz ist krystallinisch, weiß; unter dem Mikroskope ließen sich lauter gleichartige schiefe Prismen erkennen. In kaltem Wasser ist sie nahezu ganz unlöslich, in kochendem äußerst wenig löslich. Es gelang mir trotz mehrfacher Versuche nicht, den Körper ein zweites Mal darzustellen und die Bedingungen zu ermitteln, die zu seiner Entstehung nothwendig sind.

Mit den Salzen nach der allgemeinen Formel RO, $8MoO_3+nHO$ ist die Reihe der säurereichen Salze der Molybdänsäure noch nicht abgeschlossen, da ich bei meinen weiteren Studien Verbindungen von noch höherem Säuregehalt erhalten habe, die ich im Nachfolgenden beschreiben will.

Ein Natronsalz von der Zusammensetzung NaO, $10MoO_3+21HO$ erhielt ich durch Auflösen des Salzes NaO, $3MoO_3+7HO$ in der entsprechenden Menge einer Lösung der amorphen Molybdänsäure. Auch erhielt ich es durch Auflösen von kohlensaurem Natron in der Lösung der Molybdänsäure in dem beiläufigen Äquivalentverhältniß 1 10. Dieses Salz bildet schiefe, glasglänzende Prismen, die mitunter ziemlich groß werden, ist in kaltem Wasser langsam aber reichlich löslich und gleich im äußeren Ansehen dem Salze NaO, $8MoO_3+17HO$ so, daß es nur durch die quantitative Analyse davon unterschieden werden kann.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie die Krystalle des letzteren Salzes, werden auch die des ersteren beim Aufbewahren, unter Verlust von Wasser, trübe, rissig, wachsglänzend, leicht zerreiblich und von stearinsäureähnlichem Aussehen. Ich habe mehrere Analysen dieser Verbindung gemacht, theils mit den direct erhaltenen Krystallen von getrennter Darstellung, theils mit mehrfach umkrystallisirten, und immer die gleiche Zusammensetzung gefunden. Die Bestimmungen wurden auf das sorgfältigste ausgeführt und dazu die schönsten losen Krystalle ausgesucht. Ich kann daher nicht zweifeln, daß ich es mit einer bestimmten chemischen Verbindung und nicht etwa mit einem Gemenge von achtfachsaurem Salz und freier Molybdänsäure zu thun hatte. Dafür spricht auch die krystallographische Untersuchung des Herrn Oberbergrathes Prof. v. Zepharovich, welche trotz der krystallographischen Verwandtschaft der Gestalten von $NaO, 8MoO_3 + 17HO$ und $NaO, 10MoO_3 + 21HO$, doch deutliche Winkeldifferenzen der Kantwinkel ergab [1]). Ich will hier, mit Beziehung auf die von mir in meiner ersten Abhandlung S. 802 ausgesprochene Vermuthung bemerken, daß, wie Prof. v. Zepharovich [2]) sagt, eine Formenverwandtschaft der drei Salze $NaO, 8MoO_3 + 17HO$ — $NaO, 10MoO_3 + 21HO$ und $MgO, 8MoO_3 + 20HO$ begründet ist, wenn man die Formen des letzteren, welches sehr kleine unvollkommene, äußerst schwierig zu messende Individuen bietet, auf klinorhombische Axen bezieht und darnach die Rechnung durchführt. Die Lage der Endfläche verleiht den Formen dieses Salzes nämlich einen anorthischen Typus. Die Prismenkanten der drei Salze $NaO, 8MoO_3 + 17HO$ — $NaO, 10MoO_3 + 21HO$ — $MgO, 8MoO_3 + 20HO$ zeigen in derselben Reihenfolge die Winkel von $126° 2\frac{1}{2}$ — $122° 32'$ — $124° 57'$.

Die Resultate der Analysen des Salzes $NaO, 10MoO_3 + 21HO$ sind folgende:

A. Durch Auflösen von $NaO, 3MoO_3 + 7HO$ in MoO_3 erhalten.

I. 2·0980 Grm. gaben 0·4388 Wasser und 0·1575 schwefels. Natron entsprechend 0·0687 Natron.

II. 2·1233 Grm. desselben Salzes gaben 0·4396 Wasser und 0·1618 schwefels. Natron entsprechend 0·0706 Natron.

---

1) Sitzb. d. k Akad. d. Wissensch. in Wien. LVIII. II. Abth. Juni 1868. S. 113.

2) Ibid. 115.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

III. 1·7047 Grm. des einmal umkrystallisirten Salzes im wasserfreien Zustande gaben 0·1680 schwefels. Natron entsprechend 0·0733 Natron.

IV. 2·0141 Grm. des zweimal umkrystallisirten Salzes gaben 0·3878 Wasser und 0·1626 schwefels. Natron entsprechend 0·0710 Natron.

V. 1·2133 Grm. des viermal umkrystallisirten Salzes im wasserfreien Zustande gaben 0·1218 schwefels. Natron entsprechend 0·0531 Natron.

B. Durch Auflösen von NaO, CO_2 in MoO_3 erhalten.

VI. 1·9176 Grm. gaben 0·3871 Wasser und 0·1580 schwefels. Natron entsprechend 0·0690 Natron.

VII. 0·6544 Grm. des zweimal umkrystallisirten Salzes gaben 0·1352 Wasser und 0·0488 schwefels. Natron entsprechend 0·0213 Natron.

In Procenten:

Wasserfreies Salz.

	I	II	III	IV
NaO	4·140	4·193	4·299	4·365
	V	VI	VII	Mittel
	4·380	4·508	4·102	4·284

Entspricht der Formel NaO, $10MoO_3$, welche 4·241 Pct. Natron fordert.

Wasserhaltiges Salz.

	I	II	VI	VII	Mittel
Natron	3·274	3·325	3·595	3·255	3·362
Wasser	20·915	20·703	20·186	20·660	20·616

Entspricht der Formel NaO, $10MoO_3 + 21HO$.

	Berechnet	Gefunden
NaO .	3·370	3·362
$10MoO_3$.	76·087	—
21HO . .	20·543	20·616

Auf einfache Weise läßt sich eine zweite Modification dieses Salzes erhalten, welche sich von der vorherbeschriebenen dadurch unterscheidet, daß sie ein weißes krystallinisches im Wasser schwer lösliches Pulver darstellt. Dasselbe enthält 12 Äquivalent Wasser.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ich erhielt es, indem ich eine Lösung des Salzes NaO, $MoO_3 + 2HO$ mit wässeriger Salzsäure, welche die dem NaO äquivalente Menge ClH enthielt, versetzte und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmte. Es scheidet sich bei dieser Temperatur die Verbindung ziemlich rasch als weißes krystallinisches Pulver ab, welches sich mit kaltem Wasser gut waschen läßt. Nach dem Abwaschen wurde es zwischen Fließpapier getrocknet.

Die Analyse ergab:

I. 1·2573 Grm. gaben 0·1659 Wasser und 0·1070 schwefels. Natron entsprechend 0·0467 Natron.

II. 0·7455 Grm. wasserfreies Salz von zweiter Bereitung gaben 0·079 schwefels. Natron entsprechend 0·0345 Natron.

Das wasserhaltige Salz enthält somit 3·714 Pct. Natron und 13·194 Pct. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
NaO	3·694	3·714
$10MoO_3$	83·434	—
12HO	12·872	13·194

Das wasserfreie Salz enthält:

	I	II	Mittel
Natron	4·278	4·627	4·452

NaO, $10MoO_3$ verlangt 4·241 Pct. Natron.

Natriumsalz NaO, $16MoO_3 + 9HO$. Svanberg und Struve führen in ihrer Abhandlung[1]) eine Erscheinung, die auch schon Buchholz beobachtete, an, daß, wenn man eine Lösung von neutralem molybdänsaurem Natron mit concentrirter Salpetersäure versetzt und zum Sieden erhitzt, sich ein unlösliches gelbes Pulver abscheidet, das nur sehr wenig Natron enthält. Ich bestätige diese Erscheinung; nur muß ich bemerken, daß, wenn das Natronsalz ganz rein ist, der erhaltene Niederschlag eine rein weiße Farbe zeigt.

Ich habe diesen Körper untersucht und gefunden, daß er ein Salz der Molybdänsäure von obiger Zusammensetzung ist. Der hohe Säuregehalt im Vergleich zu der geringen Menge Basis kann jedenfalls

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XLIV. 280.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gerechtes Mißtrauen erwecken und die Ansicht wahrscheinlich machen, daß jene Niederschläge Gemenge von Molybdänsäure und einem säurereichen Salze sein dürften; dann wäre aber jedenfalls mit Bestimmtheit anzunehmen, daß die bei verschiedenen getrennten Darstellungen erhaltenen Producte ungleiche Zusammensetzung zeigen sollten. Ich habe desshalb jene Substanz mehrmals dargestellt und zwar stets mit verschiedenen unbestimmten Mengen von Natronsalz und Salpetersäure. Salz und Säure wurden auch in wechselndem Verhältniß genommen. Das neutrale molybdänsaure Natron wurde in Wasser zu einer ziemlich concentrirten Lösung gelöst, dann mit Salpetersäure von 1·5 specifischem Gewicht versetzt und das Ganze einige Zeit im Sieden erhalten. Die entstandenen Niederschläge lassen sich mit salpetersäurehaltigem Wasser durch Decantiren sehr gut auswaschen, nicht aber mit reinem Wasser, da sie sich dann nicht, oder erst nach langer Zeit absetzen. Das Waschen wurde sehr lange fortgesetzt. Trotz der verschiedenen Menge und dem wechselnden Verhältniß der angewendeten Materialien zeigten die Producte doch eine solche Constanz im Natron- und Wassergehalt, daß man sie als eine bestimmte chemische Verbindung ansehen kann. Die anhängende Salpetersäure geht beim Trocknen und längerem Liegen an der Luft vollständig fort. Die Producte wurden im lufttrockenen Zustande nach vorhergehendem Pressen zwischen Fließpapier analysirt.

I. 2·0616 Grm. gaben 0·1455 Wasser und 0·1210 schwefels. Natron entsprechend 0·0528 Natron.

II. 2·1787 Grm. von zweiter Darstellung gaben 0·1460 Wasser und 0·1313 schwefels. Natron entsprechend 0·0573 Natron.

III. 2·5953 Grm. von dritter Darstellung gaben 0·1855 Wasser und 0·1475 schwefels. Natron entsprechend 0·0644 Natron.

IV. 1·3110 von derselben Darstellung wie III gaben 0·0926 Wasser und 0·0730 schwefels. Natron entsprechend 0·0319 Natron.

V. 1·7162 Grm. von vierter Darstellung gaben 0·1170 Wasser und 0·0960 schwefels. Natron entsprechend 0·0419 Natron.

In Procenten:

	I	II	III	IV	V	Mittel
Natron	2·561	2·630	2·481	2·433	2·441	2·509
Wasser	7·057	6·701	7·147	7·063	6·817	6·957

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dies entspricht der Formel $NaO, 16MoO_3 + 9HO$.

	Berechnet	Gefunden
NaO	2·516	2·509
$16MoO_3$	90·910	—
$9HO$	6·574	6·957

Wasserfreies Salz:

	I	II	III	IV	V	Mittel
Natron	2·755	2·818	2·672	2·614	2·620	2·696

Die Formel verlangt 2·693 Pct. Natron im wasserfreien Salz.

Wenn man ein Äquivalent des vorstehenden Salzes mit der Lösung von einem Äquivalent kohlensaurem Natron übergießt und umrührt, so wird letzteres unter Aufbrausen zersetzt; es löst sich aber fast nichts auf, sondern es bleibt ein weißes schwer lösliches Pulver zurück von der Zusammensetzung $NaO, 8MoO_3 + 4HO$, also eine unlösliche Modification des krystallisirten achtfachsaurem Natronsalzes. Ich nenne das erhaltene Product α.

Nimmt man zu dem Versuch auf ein Äquivalent des Salzes $NaO, 16MoO_3 + 9HO$ zwei Äquivalent kohlensaures Natron, so geht ein Theil unter Aufbrausen in Lösung, ein anderer bleibt als weißes schwer lösliches Pulver zurück, das ich β nenne und welches dieselbe Zusammensetzung hat wie α.

Die Analysen von α und β lieferten folgende Daten:

α. 1·4673 Grm. gaben 0·0903 Wasser und 0·1360 schwefels. Natron entsprechend 0·0594 Natron.

β. 1·3500 Grm. gaben 0·0828 Wasser und 0·1350 schwefels. Natron entsprechend 0·059 Natron.

In Procenten:

	α	β
Natron	4·048	4·370
Wasser	6·154	6·133

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Daher

	Berechnet	Gefunden α	Gefunden β
NaO	4·944	4·048	4·370
$8MoO_3$	89·315	—	—
4HO	5·741	6·154	6·133

Die gefundenen Natronmengen zeigen eine starke Abweichung von dem berechneten Gehalt; allein dies mag jedenfalls davon herrühren, daß durch nicht genug anhaltendes Umrühren ein ganz geringer Theil des Salzes NaO, $16MoO_3+9HO$ sich der Einwirkung des kohlensauren Natrons entzog, und den Salzen α und β beigemengt blieb.

Die Entstehungsweise dieser Salze spricht aber für die Formel 2NaO, $16MoO_3+8HO$, durch welche die Beziehung derselben zu der Verbindung NaO, $16MoO_3+9HO$ klar wird; es wäre also letztere ein saures Salz, und α und β entstehen durch Ersetzung des basischen Wassers durch NaO. Da man mit der doppelten Menge von kohlensaurem Natron auch nur dasselbe Salz wie α erhält, so folgt, daß nur ein Äquivalent basisches Wasser vorhanden, und die in jenem Salze enthaltene Polymolybdänsäure eine zweibasische ist. Bei dieser Behandlung kann daher das kohlensaure Natron nur einen Theil des sauren Salzes in das neutrale umwandeln und es muß ein zweites Salz nebenbei entstehen. Dies ist auch wirklich der Fall; denn läßt man die bei der Bereitung des Salzes β erhaltene und vom Unlöslichen getrennte Flüssigkeit freiwillig verdampfen, so scheidet sich eine Substanz aus von ganz gleichem äußeren Ansehen wie das Salz NaO, $3MoO_3+7HO$. Der Natrongehalt dieser Substanz entspricht auch wirklich dem des dreifachsauren Salzes; denn 0·7888 Grm. der entwässerten Substanz gaben 0·2384 Grm. schwefelsaures Natron entsprechend 0·1040 = 13·184 Pct. Natron. Das Salz NaO, $3MoO_3$ verlangt 12·863 Pct. Natron.

Erwägt man die von mir in meiner ersten Abhandlung S. 792 angegebene Eigenschaft der reinen Lösungen der vierfachsauren Salze sich leicht zu zersetzen unter Abscheidung der entsprechenden krystallinischen dreifachsauren Salze, so geht die Bildung des Salzes β nach folgendem Schema vor sich:

$$2(NaO, 16MoO_3, 9HO)+4(NaO, CO_2) = 4(CO_2 + HO + \\ + 2NaO, 16MoO_3, 8HO + 4(NaO, 4MoO_3).$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das gelöste vierfachsaure Salz zersetzt sich dann in der angeführten Weise beim Verdunsten der Lösung in dreifachsaures Salz und freie Molybdänsäure.

In derselben Beziehung, wie das Salz $2NaO, 16MoO_3+8HO$ zu $NaO, 16MoO_3+9HO$ stehen jedenfalls auch die vierfachsauren Salze zu den achtfachsauren. Ich habe dies schon in meiner ersten Abhandlung angedeutet und erwähnt, daß sich in das achtfachsaure Natronsalz nur noch ein zweites Äquivalent Natron einführen läßt.

Versetzt man eine Lösung des Salzes $NaO, 8MoO_3+17HO$ mit einem Äquivalent kohlensaurem Natron und gibt, um die Zersetzung und Abscheidung von $NaO, 3MoO_3+7HO$ zu verhindern Kochsalzlösung hinzu, so bildet sich beim freiwilligen Verdunsten das krystallinische Salz $NaO, 4MoO_3+6HO$, wie folgende analytische Daten zeigen:

0·9864 Grm. gaben 0·1581 Wasser und 0·186 schwefels. Natron entsprechend 0·0812 Natron.

Dies gibt 16·027 [1]) Pct. Wasser und 8·232 Pct. Natron; die Formel verlangt 14·794 Pct. Wasser und 8·493 Pct. Natron.

Das wasserfreie Salz enthält 9·561 Pct. Natron; die Formel verlangt 9·967 Pct.

Nimmt man auf ein Äquivalent des Salzes $NaO, 8MoO_3+17HO$ zwei Äquivalente kohlensaures Natron, setzt NaO hinzu und läßt verdunsten, so bildet sich auch nichts anderes als das krystallinische vierfachsaure Salz; denn:

0·8703 Grm. gaben 0·1363 Wasser und 0·1723 schwefelsaures Natron entsprechend 0·0752 Natron; daher 15·661 [2]) Pct. Wasser und 8·64 Pct. Natron; das wasserfreie Salz enthält 10·245 Pct. Natron.

Schließlich muß ich noch eines säurereichen Magnesiumsalzes erwähnen, welches sich bildet, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes mit mehr Salpetersäure versetzt als zur Bereitung des achtfachsauren Salzes nothwendig ist und die Flüssigkeit ruhig stehen läßt. Es scheidet sich als ein weißer, aus mikroskopisch kleinen Kryställchen bestehender Absatz aus, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich. Bei gelindem Erhitzen verliert es das Was-

---

[1], [2]) Der zu hohe Wassergehalt rührt daher, daß die Salze aus Versehen in nicht vollständig lufttrockenem Zustande analysirt wurden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ser, bei schwacher Glühhitze beginnt es unter Zersetzung und Verflüchtigung von Molybdänsäure zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 1·5172 Grm. gaben 0·2857 Wasser und 0·0600 phosphorsaure Magnesia entsprechend 0·0216 Magnesia.

II. 2·9228 Grm. von der zweiten Bereitung gaben 0·5559 Wasser und 0·1124 phosphors. Magnesia entsprechend 0·046 Magnesia.

In Procenten:

	I	II	Mittel
Magnesia	1·423	1·385	1·404
Wasser	18·830	19·019	18·924

Entspricht der Formel $MgO, 16MoO_3 + 30HO$.

	Berechnet	Gefunden
MgO	1·418	1·404
$16MoO_3$	79·433	—
$30HO$	19·149	18·924

Das wasserfreie Salz enthält:

	I	II	Mittel
Magnesia	1·762	1·711	1·736

Die Formel $MgO, 16MoO_3$ verlangt 1·754 Pct. Magnesia.

Theorie der Molybdänsäuren.

Bei der großen Analogie in vielen Verbindungsverhältnissen, welche die Molybdänsäure mit der Schwefelsäure und Chromsäure zeigt und namentlich unterstützt durch die Eigenschaft jener Säure, die Schwefelsäure in gewissen Doppelsalzen ohne Änderung der Krystallform vertreten zu können, wird wohl die Annahme am natürlichsten sein, sich in der Molybdänsäure ein den Radicalen der Schwefelsäure und Chromsäure ähnlich constituirtes bivalentes Radical, nämlich $\overset{\text{II}}{\text{Mo}}\Theta_2$, zu denken. Mit Hilfe der jetzt ziemlich allgemein üblichen Betrachtungsweise, die Hydrate der Basen und Säuren als Vereinigungen gewisser Reste mit Hydroxilmolecülen anzusehen, läßt sich in Verbindung mit der Annahme der condensirten Verbindungen, die Constitution vieler Körper von complicirter Zu-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sammensetzung und sogenanntem hohen Äquivalent auf recht befriedigende Weise erklären. Dies gilt auch von den Verbindungen der Molybdänsäure. Sie gehört zu jenen Säuren, welche, wie die Kieselsäure, Wolframsäure, Zinnsäure, Borsäure, Chromsäure, eine große Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse zeigen und eine Reihe von sogenannten Polysäuren bilden. Die Molybdänsäure zeichnet sich namentlich durch die Reichgliedrigkeit und ziemliche Regelmäßigkeit einer solchen Reihe aus.

Das bivalente Radical $\overset{II}{Mo}\Theta_2$ gibt mit zwei Molecülen Hydroxil das normale Hydrat:

$$Mo\Theta < \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}.$$

Von diesem lassen sich mehrere condensirte Hydrate ableiten, und zwar, wie die Untersuchungen über die Hydrate und die Salze ergeben, folgende:

Dimolybdänsäure	Tri-M.	Tetra-M.
$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}$
$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
		$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}$

Penta-M.	Octo-M.	Deca-M.
$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}$
$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}$	$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
		$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$
		$Mo\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}$

Alle diese Säuren sind dihydrisch und zweibasisch, wie das Verhalten ihrer Salze thatsächlich zeigt. Das einzige Anhydrid der Molybdänsäure ist $Mo\Theta_2—\Theta$. Es können ja überhaupt die unorganischen Säuren mit bivalenten Radicalen nur ein wasserstofffreies An-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

hydrid liefern. Wasserstoffhaltige und condensirte Anhydride, wie sie bei Säuren mit drei und mehrwerthigen Radicalen, z. B. der Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure vorkommen, sind bei jenen Säuren unmöglich. Alle condensirten Säuren mit bivalenten Radicalen müssen zwei H enthalten und zweibasisch sein. Bei der Molybdänsäure stimmen die Thatsachen mit der Theorie ganz gut überein. Die oben angeführten condensirten Molybdänsäuren habe ich früher in derselben Reihenfolge mit den Äquivalentformeln $2MoO_3$, HO — $3MoO_3$, HO — $4MoO_3$, HO — $5MoO_3$, HO — $8MoO_3$, HO — $10MoO_3$, HO bezeichnet.

Nahestehend sind in Bezug auf hochcondensirte Hydrate der Molybdänsäure die Wolframsäure, Kieselsäure, Borsäure.

Die Dimolybdänsäure entspricht der Dischwefelsäure

$$\begin{matrix} \mathrm{S}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta \end{matrix} \\ \mathrm{S}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta H \end{matrix} \end{matrix}$$

die Trimolybdänsäure der Trichromsäure, welche im Kaliumtrichromat

$$\begin{matrix} \mathrm{Cr}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta K \\ \Theta \end{matrix} \\ \mathrm{Cr}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \\ \mathrm{Cr}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta K \end{matrix} \end{matrix}$$

anzunehmen ist.

Von dem normalen Hydrate sind abzuleiten die sogenannten neutralen oder einfachsauren Salze, wie z. B. das Natriumsalz, Magnesiumsalz

$$\mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta Na \end{matrix} + 2aq \qquad \mathrm{Mo}\Theta_2 < \left.\begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix}\right\} Mg + 7aq$$

Der Dimolybdänsäure entspricht als Dimolybdat das zweifachsaure Natriumsalz:

$$\begin{matrix} \mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta \end{matrix} \\ \mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta Na \end{matrix} \end{matrix}$$

Der Trimolybdänsäure entsprechen die dreifachsauren Salze, wie z. B.:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Natriumtrimolybdat

$$\begin{matrix} MoO_2 < \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta Na \end{matrix} \end{matrix} + 7aq$$

$(NaO, 3MoO_3 + 7HO)$.

Calciumtrimolybdat

$$\left.\begin{matrix} MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \end{matrix}\right\} Ca + 6aq$$

$(CaO, 3MoO_3 + 6HO)$.

Die dreifachsauren Salze erscheinen, wie ich in meiner ersten Abhandlung gezeigt habe, in zwei Modificationen, einer krystallinischen beständigen, schwer löslichen und einer amorphen, leicht löslichen höchst unbeständigen. Durch welchen Unterschied in der Constitution diese Verschiedenheit bedingt ist, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Ich erlaube mir eine Ansicht darüber auszusprechen, für welche einige Thatsachen zu sprechen scheinen. Die krystallinische Modification mag obige Constitution haben. Berücksichtigt man das amorphe, der löslichen Molybdänsäure ganz gleiche Aussehen der zweiten Modification, ihre nur durch einen Kunstgriff mögliche Darstellung, die Unbeständigkeit — da sie sich mit Leichtigkeit in die krystallinische Modification verwandeln — so könnte man annehmen, daß sie blos moleculare Vereinigungen sind, entstanden durch die Anlagerung eines Molecüls der leicht löslichen Dimolybdänsäure an das normale Salz. Durch Austritt eines Molecüls Wasser gehen sie dann einfach in die krystallinischen Salze über; z. B.:

$$\left\{\begin{matrix} MoO_2 < \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta Na \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta H \end{matrix} \end{matrix}\right\} - H_2\Theta = \begin{matrix} MoO_2 < \begin{matrix} \Theta Na \\ \Theta \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \\ MoO_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta Na \end{matrix} \end{matrix}$$

Bei der Schwefelsäure scheint etwas ähnliches stattzufinden, indem die von Karl Schultz[1]) dargestellten sogenannten übersauren Salze dieser Säure auch als nichts anderes, als durch Anlagerung von Schwefelsäuremolecülen an die neutralen Salze entstandene Molecularverbindungen zu betrachten wären.

Der Tetramolybdänsäure entsprechen zwei Reihen von Salzen, nämlich die vierfachsauren und die achtfachsauren.

---

[1]) Pogg. Ann. B. 133, p. 137

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Sie stehen zu einander, wie es das Verhalten des achtfachsauren Natriumsalzes gegen kohlensaures Natron zeigt, in der Beziehung der sauren Salze zu den neutralen. Die neutralen Salze sind die vierfachsauren:

Natriumtetramolybdat

$$\left.\begin{array}{l} MoO_2 < \begin{matrix} ONa \\ O \end{matrix} \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < \begin{matrix} O \\ ONa \end{matrix} \end{array}\right. + 6aq$$

$(Na, 4MoO_3 + 6HO)$.

Saures Natriumtetramolybdat

$$\left.\begin{array}{l} MoO_2 < \begin{matrix} ONa \\ O \end{matrix} \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \end{array}\right. + 8aq$$

$(NaO, 8MoO_3 + 17HO)$.

Die Formeln jener sauren Tetramolybdate, welche bivalente Metallradicale enthalten, müßten dann so geschrieben werden:

Saures Magnesiumtetramolybdat

$$\left.\begin{array}{l} MoO_2 < \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \end{array}\right\} Mg + 19aq$$

$(MgO, 8MoO_3 + 20HO)$.

Saures Baryumtetramolybdat

$$\left.\begin{array}{l} MoO_2 < \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < O \\ MoO_2 < \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \end{array}\right\} Ba + 17aq$$

$(BaO, 8MoO_3 + 18HO)$.

Ein ähnliches Beispiel liefert der sogenannte saure phosphorsaure Kalk:

$$\left.\begin{array}{l} \overset{III}{P}O < \begin{matrix} OH \\ OH \\ O \end{matrix} \\ \overset{III}{P}O < \begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix} \end{array}\right\} Ca$$

Auch die vierfachsauren Salze zeigen zwei Modificationen. Die krystallinische ist jedenfalls das neutrale Tetramolybdat, wie aus dessen Beziehung zu dem sauren Salz sich ergibt. Die unbeständige amorphe Modification, deren reine Lösung sich so leicht unter Abscheidung von Trymolybdat zersetzt, könnte wieder als moleculare

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Verbindung aufgefaßt werden. Berücksichtigt man ihre Entstehung durch Kochen von Natriummolybdat mit Molybdänsäure, so kann man annehmen, daß zunächst durch Einwirkung der Säure zwei Molecüle saures Molybdat entstehen, an welche sich dann ein Molecül Dimolybdänsäure anlagert. Hiefür sowie überhaupt für die Auffassung der löslichen Modification der vier- und dreifachsauren Salze als Molecularverbindungen spricht auch das Verhalten dieser und das davon verschiedene der krystallinischen beim Trocknen bei bestimmten Temperaturen. Ich werde das Nähere darüber am Schlusse der Abhandlung mittheilen.

Durch Austritt von Wasser entsteht aus der amorphen die krystallinische Modification; daher die Entstehung der letzteren aus der Lösung bei Gegenwart von NaCl, welches eine Anziehung auf das Wasser ausübt.

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{OH}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{ONa}\end{array} \end{array}\right\} - 2\mathrm{H_2O} = \begin{array}{l} \mathrm{Mo_2O}<\begin{array}{l}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{Mo_2O}<\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{Mo_2O}<\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{Mo_2O}<\begin{array}{l}\mathrm{ONa}\end{array} \end{array}$$

Durch Austritt von Wasser und Molybdänsäure wird die Zersetzung und Bildung von Trimolybdat bewirkt.

$$\begin{array}{l} \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{OH}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{OH}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{ONa}\end{array} \end{array} = \mathrm{H_2O} + \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{array} + \begin{array}{l} \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{ONa}\end{array} \end{array}$$

Der Pentamolybdänsäure entspricht das Salz NaO, $10\mathrm{MoO_3} + 21\mathrm{HO}$, und zwar ist es ein saures Salz, da es große Ähnlichkeit mit dem sauren Salze der Tetramolybdänsäure zeigt.

$$\begin{array}{l} \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array} \\ \mathrm{MoO_2}<\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array} \end{array} + 10\mathrm{aq}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der Octomolybdänsäure entsprechen zwei Salze, ein neutrales und ein saures, und zwar das Salz $NaO, 16MoO_3 + 9HO$ und die unlösliche Modification des achtfachsauren.

Saures Natriumoctomolybdat

$$\begin{array}{l} MoO_2 < {}^{ONa}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{OH} \end{array} + 4aq$$

$(NaO, 16MoO_3 + 9HO)$.

N. Natriumoctomolybdat

$$\begin{array}{l} MoO_2 < {}^{ONa}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{ONa} \end{array} + 4aq$$

$(2NaO, 16MoO_3 + 8HO)$.

Der Decamolybdänsäure entspricht die schwerlösliche Modification des zehnfachsauren Salzes, nämlich $NaO, 10MoO_3 + 12HO$; seine Entstehung erklärt sich leicht aus der Vereinigung zweier Molecüle des Pentamolybdates unter Austritt von H_2O bei Gegenwart einer Säure und Erwärmen.

$$2\left\{\begin{array}{l} MoO_2 < {}^{ONa}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{OH} \end{array}\right\} - H_2O = \begin{array}{l} MoO_2 < {}^{ONa}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{O} \\ MoO_2 < {}^{}_{ONa} \end{array}$$

Das Salz enthält 12 Molecüle Krystallwasser.

Das Magnesiumsalz $MgO, 16MoO_3 + 30HO$ wird zu den sauren octomolybdänsauren Salzen zu rechnen und seine Constitution eine ähnliche, wie die des sauren Magnesiumtetramolybdates sein, indem zwei Molecüle der Octomolybdänsäure durch das bivalente Magnesium zusammengehalten werden.

Was die Doppelsalze der Molybdänsäure betrifft, so lassen sich die den schwefelsauren ähnlich zusammengesetzten auf folgende Weise constituirt denken:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\begin{array}{l} \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{OK} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{O} \end{array} \Big\} \mathrm{Mg} + 2\mathrm{aq} \\ \mathrm{MoO_2} < \mathrm{OK} \end{array}$$

$(\mathrm{KO, MgO, 2MoO_3 + 2HO})$.

$$\begin{array}{l} \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{ONH_4} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{O} \end{array} \Big\} \mathrm{Mg} + \mathrm{aq} \\ \mathrm{MoO_2} < \mathrm{ONH_4} \end{array}$$

$(\mathrm{NHO, MgO, 2MoO_3 + 2HO})$.

$$\begin{array}{l} \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{OK} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{O} \end{array} \Big\} \mathrm{Mg} + 2\mathrm{aq} \\ \mathrm{CrO_2} < \mathrm{OK} \end{array}$$

$(\mathrm{KO, MgO, MoO, CrO_3 + 2HO})$.

Ganz ähnlich wäre die Constitution der isomorphen Salze, in denen die Schwefelsäure in wechselnder Menge durch Molybdänsäure vertreten wird.

$$\begin{array}{l} \begin{pmatrix} \mathrm{xSO_2} \\ \mathrm{yMoO_2} \end{pmatrix} < \begin{array}{l} \mathrm{ONH_4} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{O} \end{array} \Big\} \mathrm{Mg} + 6\mathrm{aq} \\ \begin{pmatrix} \mathrm{xSO_2} \\ \mathrm{yMoO_2} \end{pmatrix} < \mathrm{ONH_4} \end{array}$$

Es läßt sich somit auf diese Weise die Constitution fast sämmtlicher Verbindungen der Molybdänsäure darstellen; nur zwei Arten von Verbindungen machen eine Ausnahme, und zwar das Doppelsalz $\mathrm{KO, 2NaO, 3MoO_3 + 14HO}$ und die Salze der allgemeinen Formel $\mathrm{3RO, 7MoO_3 + nHO}$. Es muß dahingestellt bleiben, welche nähere Constitution diesen Verbindungen eigentlich zukommt.

Zum Schlusse will ich noch einige Bemerkungen beifügen über das sogenannte Constitutionswasser, welches ich in meiner ersten Abhandlung erwähnte. Ich führte an, daß manche der molybdänsauren Salze bei bestimmten Temperaturen bestimmte Mengen von Wasser zurückhalten und daß bei den sauren Salzen diese Menge größer ist, als die dem darin enthaltenen basischen Wasser entspricht. Man braucht dieses Wasser aber keineswegs immer als Constitutionswasser anzusehen. Bei der großen Beweglichkeit der Molecüle, welche constatirt wird durch die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindungen eine aus der andern unter gewissen Umständen entstehen, läßt sich annehmen, daß beim Trocknen der wasserhaltigen Salze, bei bestimmten Temperaturen eine Zersetzung eintritt, indem sich Verbindungen bilden, welche den Hydraten entsprechen, die bei

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dieser Temperatur noch existiren können. Beispielsweise mag das Natriumtrimolybdat betrachtet werden. Ich habe angegeben, daß dasselbe bei 100 Grad noch ein Molecül Wasser zurückhält. Nun besteht aber bei 100 Grad das zweite Hydrat, nämlich die Dimolybdänsäure, so daß beim Trocknen des Salzes zwischen Salz und Krystallwasser eine Umsetzung eintreten und dasselbe in Verbindungen zerfallen kann, von denen wenigstens eine der Dimolybdänsäure entspricht, nämlich:

$$\begin{matrix} \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{Na} \\ \Theta \end{matrix} \\ \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \\ \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{Na} \\ \Theta\text{Na} \end{matrix} \end{matrix} + 7\text{aq} = \begin{matrix} \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{Na} \\ \Theta \end{matrix} \\ \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{Na} \\ \Theta\text{Na} \end{matrix} \end{matrix} + \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{Na} \\ \Theta\text{H} \end{matrix} + 6\text{H}_2\Theta$$

Das saure Salz des normalen Hydrates gibt jedenfalls bei 100 Grad kein Wasser ab. Oder es könnte auch entstehen:

$$\begin{matrix} \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{H} \\ \Theta \end{matrix} \\ \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{H} \\ \Theta\text{H} \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \text{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix} \Theta\text{Na} \\ \Theta\text{Na} \end{matrix}$$

Es wird also in dem bei 100 Grad getrockneten Salze das Verhältniß von Na+ vertretbaren H zu der Anzahl des Radicals $\text{Mo}\Theta_2$ dasselbe sein, wie in der Dimolybdänsäure sich der vertretbare Wasserstoff zu der Anzahl des Radicals $\text{Mo}\Theta_2$ verhält; dies Verhältniß ist 2 2 oder = 1 1. In dem bei 100 Grad getrockneten Trimolybdat ist Na+H $\text{n}\text{Mo}\Theta_2$ = 3 3 = 1 1.

Ganz gleiches stellte sich heraus für andere Salze und andere Temperaturen. Das krystallisirte Natriumtetramolybdat hält bei 100 Grad ein Molecül Wasser zurück; denn

0·9812 Grm. bei 100 Grad getrocknet gaben 0·0251 Wasser = 2·558 Pct.; dies entspricht einem Molecül, indem die Rechnung 2·812 Pct. verlangt; daher

$$\text{Na} + \text{H} : \text{n}\text{Mo}\Theta_2 = 4 : 4 = 2 : 2.$$

Das saure Natriumtetramolybdat hält, wie ich in meiner ersten Abhandlung gezeigt, bei 100 Grad drei Äquivalent Wasser zurück; dies entspricht drei Atomen Wasserstoff, somit Na+H : $\text{n}\text{Mo}\Theta_2$ = 4 4 = 2 2.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es würde also z. B. bei diesem Salze bei 100 Grad folgende Zersetzung vor sich gehen:

$$\begin{array}{l} \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{ONa} \\ \mathrm{O} \end{array} \\ \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{O} \\ \mathrm{O} \end{array} \\ \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{O} \\ \mathrm{OH} \end{array} \end{array} + 8\mathrm{aq} = \begin{array}{l} \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{ONa} \\ \mathrm{O} \end{array} \\ \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{OH} \\ \mathrm{OH} \end{array} \\ \mathrm{MoO_2} < \begin{array}{l} \mathrm{O} \\ \mathrm{OH} \end{array} \end{array} + 6\mathrm{aq}$$

In der Tetramolybdänsäure, welche noch bei 120 Grad besteht, ist H $n\mathrm{MoO_2} = 2 \quad 4$; das Natriumtetramolybdat dürfte also bei 120 kein Wasser mehr zurückhalten, da Na $n\mathrm{MoO_2} = 2 \quad 4$; dies ist auch in der That der Fall, denn

0·9007 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0·0039 Wasser = 0·432 Pct., was so unbedeutend ist, daß es als Versuchsfehler gelten kann.

Das saure Natriumtetramolybdat hält bei 120° so viel Wasser zurück, daß dies einem Atom H entspricht; denn

1·5635 Grm. des bei 120 Grad getrockneten Salzes gaben 0·0272 Wasser = 1·74 Pct., die Rechnung verlangt 1·5 Pct. Wasser. Es ist somit

$$\mathrm{Na} + \mathrm{H} : n\mathrm{MO_2} = 2 : 4.$$

Das Verhalten der löslichen Modificationen des Tri- und Tetramolybdates bei 100 Grad spricht, wie ich bei der Deutung deren Constitution erwähnt habe, für die dort gemachten Annahmen.

Ist das amorphe dreifachsaure Salz die angegebene moleculare Verbindung, so wird es bei 100 Grad sich so verhalten wie das krystallinische, nämlich ein Molecül Wasser zurückhalten; dies ist auch der Fall, denn

0·9291 Grm. des amorphen bei 100 Grad getrocknet gaben 0·0384 Wasser = 4·133 Pct.; die Rechnung verlangt 3·6 Pct. Wasser.

Das amorphe vierfachsaure Salz verhält sich jedoch verschieden vom krystallinischen; das letztere (Natriumtetramolybdat) hält, wie gezeigt wurde, bei 100 Grad ein Molecül Wasser zurück, indem es dem Krystallwasser dasselbe entnimmt, und es stellt sich dann das nothwendige Verhältniß $\mathrm{Na} + \mathrm{H} : n\mathrm{MoO_2} = 2 : 4$ heraus.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ist nun die amorphe Modification nach der früheren Annahme

$$\mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\mathrm{Na}\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}$$

$$\mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\end{matrix}$$

$$\mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}$$

$$\mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{Na}\end{matrix}$$

so kann es bei 100 Grad kein Wasser aufnehmen, da das Verhältniß $\mathrm{Na}+\mathrm{H} : n\mathrm{Mo}\Theta_2 = 2 \quad 4$ bereits überschritten und $6 \quad 4$ ist; es kann aber auch nichts abgeben, da die beiden Molecüle

$$\mathrm{Mo}\Theta_2 < \begin{matrix}\Theta\mathrm{Na}\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}$$

gemäß der Beständigkeit des normalen Hydrates kein Wasser abzugeben brauchen; deßgleichen wird das Molecül Dimolybdänsäure, da es bei 100° beständig ist, nichts abgeben; der Versuch bestätigt dies vollkommen, denn die Verbindung hält bei 100 Grad zwei Molecüle Wasser zurück.

0·8501 Grm. gaben 0·0462 Wasser = 5·434 Pct.; die Rechnung verlangt 5·471 Pct. Wasser.

ZOBODAT - 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: 1869

Band/Volume: 60_2

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

Artikel/Article: Über Molybdänsäure und ihre Verbindungen. 295-325