

und das Rückständige mit Chlorwasserstoff gesättigt. Es wurde in dieser Weise fast das Ganze in das grasgrüne Ammonium-Molybdänylchlorid übergeführt. Hierdurch ist gezeigt, dass das grüne Chlorid, nicht wie Püttbach angiebt, die Formel MoOCl_4 , sondern MoOCl_3 hat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

24. Peter Klason: Beiträge zur Kenntniss der Molybdänsäure.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. A. Rosenheim.)

Die molybdänsauren Salze haben bekanntlich eine so verwickelte Zusammensetzung, dass es nicht möglich ist, aus denselben eine Gesetzmässigkeit abzuleiten, um so weniger, als die Säure in diesen Salzen in fast jeder Zahl zwischen 1—12 vorkommt.

Gewöhnliches Ammoniummolybdat.

Ich habe zunächst dieses Salz etwas näher untersucht. Die anfangs von Svanberg und Struve angenommene Formel war $4\text{NH}_3.5\text{MoO}_3.5\text{H}_2\text{O}$. Die jetzt allgemein angenommene Formel $6\text{NH}_3.7\text{MoO}_3.7\text{H}_2\text{O}$ rührt von Delafontaine her. Es giebt bekanntlich auch analoge Kalium- und Natrium-Salze. Könnte man nun Klarheit über die Auffassung des Ammoniumsalzes erhalten, so wäre wahrscheinlich auch ein wichtiger Ausgangspunkt gewonnen für die Deutung anderer molybdänsaurer Salze.

Zunächst muss hervorgehoben werden, dass Delafontaine's Formel durchaus nicht begründet ist; denn die Formel $5\text{NH}_3.6\text{MoO}_3.6\text{H}_2\text{O}$ giebt fast dieselbe procentische Zusammensetzung wie die von Delafontaine:

$6\text{NH}_3.7\text{MoO}_3.7\text{H}_2\text{O}$	Ber.	NH_3	8.25,	MoO_3	81.55.
$5\text{NH}_3.6\text{MoO}_3.6\text{H}_2\text{O}$	Gef.	»	8.04,	»	81.74.
	Von mir gefunden	»	8.05,	»	81.54.

Da bei genügender Menge Substanz die Ammoniakbestimmung mit Sicherheit auf $\frac{1}{10}$ pCt. genau ausfällt, habe ich für obige Controllanalyse das reine Salz aus dem käuflichen in folgender Weise dargestellt. Es wird durch Verwendung von überschüssigem Salz eine gesättigte Lösung dargestellt und diese bei $20-25^\circ$ zur Krystallisation gebracht. Das Salz krystallisirt dann in schönen, wasserhellen Krystallen. Als Mittel von drei Ammoniakbestimmungen, welche in den Grenzen von 0.06 pCt. variirten, wurde wie oben angegeben 8.05 pCt. Ammoniak erhalten. Vom analytischen Standpunkt ist somit die

letzte Formel eben so befriedigend, wie die von Delafontaine begründet, und sie ist schon deswegen als einfachere vorzuziehen.

Das Salz verliert über Phosphorsäureanhydrid nicht an Gewicht.

Molekulargewichtsbestimmungen des Salzes in wässriger Lösung.

	Substanz	Lösungs- mittel	Siedepunkts- resp. Gefr.- punkts- änderung	Scheinb. Mol.-Gew.	No.
	g	g			
Siedepunktmethode	4.4281	18.9	0.35°	348	1
nach	4.5445	18.9	0.33°	379	2
Landsberger	5.4519	16.9	0.42°	399	3
Gefrierpunkts- methode	3.5846	23.22	0.625°	452	4
	4.1041	23.91	0.665°	472	5

Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer. Das äquiv. elektrische Leitungsvermögen wurde bei der Lösung No. 5 bestimmt. Nimmt man an, dass ein Aeq. = $\frac{1}{2}$ $\text{NH}_4\text{H}.\text{MoO}_4$ ist, so findet man das Leitungsvermögen bei gewöhnlicher Temperatur und im reciproken Ohm als Einheit ausgedrückt = 21. Der Grenzwert für das äquiv. Leitungsvermögen bei wachsender Verdünnung dürfte zu etwa 250 geschätzt werden, unter der Voraussetzung, dass das Salz in die Ionen NH_4^+ , H^+ und MoO_4^- gespalten ist. In diesem Falle wird der Dissociationsgrad in oben genannter Lösung $\alpha = \frac{21}{250} = 0.085$.

Der Coëfficient i , welcher das Verhältniss zwischen der wahren Gefrierpunktsänderung und derjenigen angiebt, welche man erhalten hätte, wenn keine Dissociation eingetreten wäre, wird somit, wenn die Anzahl der Ionen im Mol. = 3 ist:

$$i = 1 + (n - 1) \alpha = 1 + 2 \cdot 0.085 = 1.17.$$

Wird der Mittelwerth der bei der Gefriermethode erhaltenen Zahlen genommen, so ist das Mol.-Gew. $1.17.462 = 541$. Das Mol.-Gew. von $6 \text{NH}_3.7 \text{MoO}_3.7 \text{H}_2\text{O} = 1236 = 2.618 = 3.412$. Das Mol.-Gew. von $5 \text{NH}_3.6 \text{MoO}_3.6 \text{H}_2\text{O} = 1057 = 2.598.5$.

Das Salz hat daher offenbar das halbe Mol.-Gew., welches nach der Formel $5 \text{NH}_3.6 \text{MoO}_3.6 \text{H}_2\text{O}$ berechnet wird, oder, mit anderen Worten, es ist ein Doppelsalz zwischen Tri- und Di-Ammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3.\text{Mo}_3 \text{O}_{12} + (\text{NH}_4)_2 \text{H}_4.\text{Mo}_3 \text{O}_{12}$, welches bei der Lösung in seine Componenten zerfällt.

Die angeführte Berechnung des Dissociationsgrades ist zwar nicht exact und daher das berechnete Mol.-Gew. auch nicht. Es ist aber offenbar keine andere Möglichkeit vorhanden als die oben entwickelte.

Diese Auffassung des Salzes ist nicht nur in völliger Uebereinstimmung mit den analytischen und kryoskopischen Verhältnissen, sondern die chemischen Eigenschaften nöthigen gerade zu ihr.

Unter der Voraussetzung, dass die neue Auffassung als Doppelsalz die richtige wäre, darf man erwarten, dass durch Zusatz von genau berechneten Mengen Salzsäure folgende Salze erhalten werden können: Diammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_2 \text{H}_4 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$, und Monammoniumtrimolybdat, $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_5 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$. Dieses ist auch in der That der Fall. Auch darf man annehmen, dass durch geeigneten Zusatz von Ammoniak Triammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$, erhalten werden kann, was auch der Wirklichkeit entspricht.

Triammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz ist von Rammelsberg¹⁾ dargestellt und auch krystallographisch beschrieben, es wird ihm aber eine ganz andere Formel: $3 (\text{NH}_4)_2 \text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, zuertheilt.

Vergleichen wir hier die berechneten und gefundenen Mengen:

$3 (\text{NH}_4)_2 \text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Ber.	NH_3	7.39,	MoO_3	73.04
$(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + 4 \text{H}_2\text{O}$	»	»	8.37,	»	70.93.
Von Rammelsberg gef.	»	»	8.01,	»	71.28.

Wie man sieht, stehen die von Rammelsberg gefundenen Zahlen in schönster Uebereinstimmung mit der Formel $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + 4 \text{H}_2\text{O}$, aber sie sind unvereinbar mit seiner eigenen Formel.

Diammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_2 \text{H}_4 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$.

Ich erinnere daran, dass es ein charakteristisches Kaliumsalz, $\text{K}_2 \text{H}_4 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$, giebt, welches direct aus der Lösung desjenigen Kaliumsalzes erhalten werden kann, welches dem gewöhnlichen Ammoniumsalz entspricht. Es ist auch von Berlin²⁾ Diammoniumtrimolybdat direct aus der Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes erhalten worden.

Setzt man zu der eiskalten Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes die genau berechnete Menge n -Salzsäure, so krystallisirt oben genanntes Salz in 24 Stdn. grösstentheils aus in körnigen Krystallkrusten, und zwar geht die ganze Menge Molybdänsäure in dieses Salz über. Es löst sich schwer im kalten, leicht im heissen Wasser, krystallisirt aber nur langsam wieder aus, und auch dann sehr unrein. Es ist zwar nicht völlig analysenrein; dass es aber das völlige Analogon des Kaliumtrimolybdates ist, darüber kann kein Zweifel sein.

Ber. NH_3 6.32, MoO_3 80.30.

Gef. » 6.10, » 82.01.

Ueber Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Salz schnell 1 Mol., darnach langsam etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

¹⁾ Pogg. Ann. 127, 298.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 49, 415.

Monammoniumtrimolybdat, $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Eine verdünnte und durch Eis abgekühlte Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes wird unter kräftigem Umrühren mit der berechneten Menge n -Salzsäure im dünnen Strahl versetzt. Es fällt unmittelbar ein Magma von feinen Nadeln aus. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, wird es leicht von heissem Wasser aufgenommen, aber dabei theilweise zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, verliert das Salz 1 Molekül, darnach langsam den grössten Theil eines zweiten Moleküls Wasser.

Ber. NH_3 3.38, MoO_3 85.88.

Gef. » 2.92, » 85.76.

Berlin (loc. cit.) hat ein Salz dargestellt, welches theilweise aus diesem Salz bestehen kann. Auf Grund einer unvollständigen Analyse (nur Molybdänbestimmung) ist dem Salz die Formel: $2\text{NH}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zuertheilt.

Die käufliche Molybdänsäure ist Monammoniumanhydrotrimolybdat, $\text{NH}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Sie hat wenigstens fast genau die Zusammensetzung einer solchen Verbindung. Wahrscheinlich wird sie erhalten durch Uebersättigung des Ammoniumsalzes mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Auslaugen.

Ber. NH_3 3.70, MoO_3 94.30, H_2O 1.96.

Gef. » 3.58, » 94.10, » 2.33.

Doppelsalz zwischen Di- und Mono-Ammoniumtrimolybdat, $3\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Die im Eisschrank gekühlte Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes wurde mit genau der nach obenstehender Formel berechneten Menge n -Salzsäure versetzt. Es trat kein Niederschlag auf, nur eine Trübung, die nach Verlauf von etwa 12 Stunden abfiltrirt wurde. Es fing nun eine wochenlange Krystallisation von wasserklaren, wohlausgebildeten, mehrflächigen Krystallindividuen an, und zwar wurde nur diese Verbindung erhalten. Man erhält dieselbe auch durch Mischung von Lösungen gleicher Moleküle Di- und Mono-Ammoniumtrimolybdat, wobei sie allmählich auskrystallisirt. Das Salz ist im kalten Wasser schwer löslich, im warmen Wasser leichter, wird aber dabei theilweise zersetzt. Eine Molekular-Gewichtsbestimmung konnte deswegen nicht ausgeführt werden. Eine solche ist jedoch nothwendig, da das einfache Salz $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3\text{O}_8$ dieselbe procentische Zusammensetzung hat. Durch einen Zufall lässt sich jedoch das Molekular-Gewicht aus der Analyse bestimmen. Das Salz hat nämlich genau ein Molekül Wasser weniger, als das Doppelsalz haben sollte; es enthält demnach, wie oben angegeben, 5 anstatt 6 Moleküle Wasser. Das Salz verliert über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur fast 2 Moleküle Wasser.

Ber. NH_3 5.07, MoO_3 85.91.

Gef. » 4.98, » 86.48.

Ein Dimolybdat, $2 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, haben Svanberg und Struve durch Verdunsten der Mutterlauge des gewöhnlichen Ammoniumsalzes als weisses Krystallpulver erhalten. Wie ich aber gefunden habe, kann in dieser Weise keine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Die Formel ist auch deswegen analytisch nicht genügend begründet, da nur eine Molybdän-, aber keine Ammonium-Bestimmung vorliegt.

Triammoniumpentdekamolybdat, $3 \text{NH}_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{MoO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Die bekannte Phosphormolybdänsäure hält nicht, wie Debray angegeben hat, 20, auch nicht nach Rammelsberg 22, sondern, wie Hundeshagen¹⁾ ausführlich darthut, 24 Moleküle Molybdänsäure auf 1 Molekül Phosphorsäureanhydrid. Es liess sich nun erwarten, dass das gelbe Ammoniumphosphormolybdat ein Condensationsproduct wäre zwischen 1 Molekül Phosphorsäure und 1 Molekül Triammoniumdodekamolybdat, und dass vielleicht dieses Salz für sich dargestellt werden könnte. Um dieses zu prüfen, wurden zwei Lösungen von dem gewöhnlichen Ammoniumsalz, die eine mit etwas mehr als der berechneten Menge n -Salzsäure, die andere mit doppelt so viel von derselben Säure versetzt. Es wurde in beiden Fällen ein weisser Niederschlag von sehr kleinen, mikroskopischen, sechseckigen Prismen erhalten. Lufttrocken hatte die Substanz in beiden Fällen genau dieselbe Zusammensetzung. Die Analyse und namentlich die Eigenschaften dieses Salzes zeigten, dass hier eine Molekular-Verbindung zwischen 1 Molekül Triammoniumdodekamolybdat und 1 Molekül Trimolybdänsäure vorliegt, welche in Lösung gespalten ist.

Ber. NH_3 1.98, MoO_3 84.01.

Gef. » 2.03, » 83.61.

Das Salz löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt, aber sehr langsam, wieder unverändert aus, wenn die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird. Die Lösung muss in der Weise vor sich gehen, dass das Salz zum heissem Wasser gesetzt wird, in welchem es sich beim Schütteln momentan löst. Erwärmt man das Wasser allmählich mit dem Salz, so geht es in ein gänzlich unlösliches Anhydrid über: $3 \text{NH}_3 \cdot 15 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_3 2.19, MoO_3 93.14.

Gef. » 2.08, » 92.66.

Dasselbe unlösliche Salz entsteht, wenn das lösliche Salz über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

¹⁾ Zeitschrift f. anal. Chem. 1889 141.

Triammoniumdodekamolybdat: $3\text{NH}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
Dieses Salz wird erhalten, wenn eine heisse Lösung des Pentdekamolybdates mit etwas Salmiaklösung versetzt wird. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt dieses Salz in schönen, glänzenden, besenförmig angeordneten Prismen.

Ber. NH_3 2.56, MoO_3 86.61.

Gef. » 2.63, » 86.22.

In diesem Salz haben wir die gesuchte Muttersubstanz des Ammoniumphosphormolybdates; es verdient deswegen eine besondere und genaue Untersuchung.

Es scheint aus der Untersuchung als wahrscheinlich hervorzugehen, dass die Molybdate wie die Molybdänsäure selbst entweder Trimolybdate oder einfache Multipula derselben sind. Merkwürdig ist es, dass wir in dem Molybdänchlorür, Mo_3Cl_6 , ebenfalls drei Atome Molybdän vorfinden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

25. Peter Klason: Ueber Molybdänblau.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. A. Rosenheim.)

Indem ich bezüglich der älteren Literatur des Molybdänblauen auf Gmelin-Kraut's Handbuch verweise, möchte ich hier nur erwähnen, dass Molybdänblau nach Berzelius als molybdänsaures Molybdänbioxyd aufzufassen ist, welches in wasserfreier Form nach der Formel $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$ zusammengesetzt ist; wird es auf nassem Wege dargestellt, so kommen noch $6\text{H}_2\text{O}$ dazu.

Rammelsberg giebt später die Formel $\text{MoO}_2 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Oftmals, zuletzt von Marcetti¹⁾, auch von Rogers und Mitchell²⁾, findet man die Formel $\text{Mo}_3\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ angegeben. In neuester Zeit hat Guichard³⁾ das blaue Oxyd ausführlich untersucht. Er bestätigt die Formel von Berzelius. Doch hat man in Bezug auf verschiedene Punkte das Wesentliche bisher nicht gefunden. Erstens enthält das Blau kein Bioxyd, sondern Semipentoxyd; zweitens ist es kein Molybdat eines Molybdänoxydes, sondern gehört den sogenannten complexen Säuren resp. Salzen an, und drittens giebt es mehrere Arten von Molybdänblau.

Dass Molybdänblau Molybdänsemipentoxyd enthält, findet man leicht und rein synthetisch, indem Lösungen von Ammonium-Molyb-

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 19, 391.

²⁾ Chem. Centralblatt 1900, II, 366.

³⁾ C. r. d. l'Acad. des sciences 131, 289, 419.