LXXXV.

Ueber molybdänsaures Natron.

Von

F. E. Zenker, Dr. med. in Dresden.

I. Ueber das krystallisirte molybdänsaure Natron.

Ueber das krystallisirte molybdänsaure Natron findet man in den verschiedenen Lehrbüchern verschiedene, von einander abweichende und sehr mangelhafte Angaben. Berzelius beschreibt molybdänsaures Natron $\text{Na}\ddot{\text{M}}\text{o}$ (demnach das neutrale Salz) als grosse in der Luft verwitternde Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen; aus ihrer Lösung fallen Säuren ein saures Salz. Eine Angabe über die Darstellungsweise findet sich nicht. Gmelin beschreibt ungefähr eben so molybdänsaures Natron ohne Angabe einer chemischen Formel und einer Darstellungsweise. Andere Lehrbücher geben dieselben Eigenschaften für ein zweifach saures Salz an.

Svanberg und Struve*) stellten drei molybdänsaure Natronsalze dar, von denen jedoch keins den Eigenschaften nach mit den in den Lehrbüchern erwähnten grossen verwitternden Krystallen übereinstimmt. Sie stellten das *neutrale Salz* dar durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Molybdänsäure und trockenem kohlensauren Natron, Auflösen der geschmolzenen Masse u. s. f. Sie erhielten so das Salz als kleine spitze Rhomboeder, die leicht unter Abgabe des Krystallwassers schmolzen und beim Erkalten krystallinisch erstarrten. Das *zweifach molybdänsaure Natron*, $\text{Na}\ddot{\text{M}}\text{o}_2 + \text{H}$, erhielten sie eben so durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Gewichtstheile Molybdänsäure und kohlensauren Natrons; das Gemisch schmolz und erstarrte nach dem Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse, die beim Zerrühren unter Wasser in lauter nadelförmige Krystalle zerfiel, die sich schwer in kaltem, erst nach längerer Zeit in heissem Wasser lösten; beim Eindampfen der Lösung schied sich eine weisse krystallinische Masse ab, die etwas ab-

---

*) Dies. Journ. Bd. XLIV, S. 276.

gewaschen, zwischen Papier und dann bei 80° C. getrocknet wurde. Es zeigte sich das Salz unter dem Mikroskop in vierseitigen Säulen, leicht löslich in Wasser, viel schwerer nach dem Glühen; beim Erhitzen schmilzt es zu einer krystallinischen Masse. *Dreifach molybdänsaures Natron*, $\text{Na Mo}_3 + 7\text{H}$, erhielten sie als weissen voluminösen Niederschlag oder in Krystallnadeln, schwer löslich in Wasser, indem sie zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron Salpetersäure bis zur sauren Reaction zusetzten.

Keins dieser Salze erhielten Svanberg und Struve in grossen Krystallen; es fragt sich demnach, welches Salz zu jenen Angaben in den Lehrbüchern Veranlassung gegeben hat.

Es gelang mir, sehr leicht ein krystallisirtes molybdänsaures Natron darzustellen in grossen an der Luft leicht verwitternden Krystallen, das wahrscheinlich jene Angaben veranlasst hat. Es stimmt der Zusammensetzung nach mit keinem von Svanberg und Struve erwähnten Salz überein, sondern steht zwischen zweifach und dreifach saurem.

Darstellungsweise und Eigenschaften. Setzt man zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron oder Aetznatron Salpetersäure, so entsteht bei jedem Zusatz ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder löst (dreifach-saures Salz nach Sv. und St.); nur bei bedeutendem Säurezusatz bleibt er ungelöst, Setzt man jedoch nur so lange Säure zu, als der Niederschlag sich wieder beim Umrühren löst und nicht länger, als bis die Flüssigkeit saure Reaction angenommen hat, so scheidet sich keineswegs dreifach-saures Salz ab, sondern es bilden sich grosse farblose, glasglänzende Krystalle, die dem monoklinödrischen System angehören. Sie sind oft 1 Zoll lang. Trocknet man sie sorgfältig mit Fliesspapier, so erhalten sie sich unverändert bei niederer Zimmertemperatur. Schon bei mässig erhöhter Temperatur, besonders leicht nach Berührung mit warmer Hand, verwittern sie oberflächlich, werden trüb und undurchsichtig, ohne ihre Form zu verändern; im Innern erscheinen sie dann noch lange durchsichtig und unverändert. Sie besitzen ausgezeichneten Glasglanz, muschligen Bruch, keine Spur von Spaltbarkeit.

Die Krystalle lösen sich in kaltem Wasser weniger leicht, ausserordentlich leicht in heissem Wasser; ihre Lösung reagirt sauer; Säurezusatz fällt aus ihrer Lösung einen weissen voluminösen Niederschlag; beim Erhitzen schmelzen sie leicht im Krystallwasser, werden unter Abgabe des Krystallwassers trüb und backen zu einer weissen Masse zusammen, die sich stellenweis blau färbt; bei weiterem Erhitzen schmelzen sie leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer ausgezeichnet krystallinischen weissen Masse, oft mit grössern Krystallnadeln erstarrt; in Wasser zerfällt diese Masse in lauter einzelne Krystallnadeln, die sich fast nicht in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. (Eben so verhielt sich Sv. und St. zweifach-saures Salz.) Durch Auflösen der geschmolzenen Masse und Verdunsten der Lösung erhält man wieder grosse Krystalle (Sv. und St. erhielten so aus dem zweifach-sauren Salz nur eine krystallinische Kruste); durch Auflösen in heissem Wasser und Verdunsten lassen sich die Krystalle sehr leicht umkrystallisiren.

Zusammensetzung. Ich analysirte die Verbindung, indem ich den Wassergehalt durch vorsichtiges Erhitzen der lufttrocknen Krystalle (anfangs unter 100° C., um ein Schmelzen im Krystallwasser und Sprützen zu vermeiden) bis zum Schmelzen bestimmte, den geschmolzenen Rückstand in heissem Wasser gelöst auf bekannte Weise mit Schwefelammonium u. s. f. behandelte und aus der vom Schwefelmolybdän filtrirten Flüssigkeit das Natron als schwefelsaures Salz darstellte; das erhaltene schwefelsaure Salz ward jedes Mal auf einen Gehalt an Molybdänsäure geprüft; eine direkte Bestimmung der Molybdänsäure habe ich nicht unternommen, sondern sie nur aus Differenz bestimmt. Bei 100° C. entweicht der grösste Theil des Wassers, ein Theil erst bei viel höherer Temperatur.

- I. 1,386 Grm. verloren beim Erhitzen bis zum Schmelzen
0,349 Wasser = 25,18 p. C.
gaben 0,383 schwefels. Natron = 12,06 p. C. Natron.
- II. 1,150 Grm. gaben 0,287 Wasser = 24,90 p. C. Wasser
und 0,315 schwefels. Natron = 11,95 p. C. Natron.
- III. 0,998 Grm. gaben 0,2485 Wasser = 24,90 p. C. Wasser
und 0,215 Chlornatrium = 11,61 p. C. Natron.

IV. 1,847 Grm. verloren beim Glühen 0,4615 = 24,98 p. C.
Wasser, und

gaben 0,5015 schwefels. Natron = 11,85 p. C. Natron.

V. 1,792 verloren beim Glühen 0,4465 Grm. = 24,91 p. C.
Wasser,

mehrere Stunden bei 100° getrocknet 0,418 Grm.
= 23,33 Wasser,

gaben 0,479 Grm. schwefels. Natron = 11,66 p. C.
Natron.

Im Mittel aus diesen Versuchen enthielt demnach das krystallisirte Salz in 100 Theilen:

24,97 Wasser,

11,87 Natron,

63,16 Molybdänsäure.

Diese Zusammensetzung scheint der empirischen Formel $\text{Na}_4\text{Mo}_9 + 28\text{H}$ zu entsprechen, welche in 100 Theilen

62,65 Molybdänsäure,

12,31 Natron,

25,04 Wasser

erfordert.

Für diese Formel spricht eine, abgesehen vom Wassergehalt, analoge Zusammensetzung eines Kalisalzes, das Sv. und St. dargestellt haben $\text{K}_4\text{Mo}_9 + 6\text{H}$.

(Die Formel $\text{Na}_2\text{Mo}_5 + 15\text{H}$ fordert:

11,32 Natron,

24,67 Wasser,

64,01 Molybdänsäure,

was mehr von dem Gefundenen abweicht.)

Unter Annahme dieser Zusammensetzung entsprechen die 23,33 p. C. Wasser, die bei 100° C. entweichen, 26 At. Wasser (berechnet 23,36 p. C.).

Das bei 100° getrocknete Salz ist demnach:

Die Formel des wasserfreien Salzes kann man auch, wie die des entsprechenden Kalisalzes als $3\text{NaMo}_2 + \text{NaMo}_3$, oder $3\text{NaMo} + 5\text{NaMo}_3$ schreiben.

Jedenfalls ist das Salz mit keinem der bisher von Svanberg und Struve beschriebenen identisch und es steht seiner Zusammensetzung nach zwischen zweifach- und dreifach-saurem Salz.

Auffallend ist es, dass gerade diejenigen molybdänsauren Salze, die man am leichtesten in deutlichen Krystallen, somit am leichtesten rein erhält, dies Natronsalz, so wie das krystallisirte Ammoniaksalz, keine einfachen Verhältnisse zwischen Basis und Säure zeigen.

Krystallform. Die Krystalle gehören wie erwähnt dem monoklinoëdrischen (2 und 1 gliedrigen) Krystallsystem an. Der Typus der Krystalle ist meist rektangulär-säulenförmig, durch Vorwalten von $(\infty P\infty)$ und $\infty P\infty$, oder tafelförmig durch Vorwalten von $(\infty P\infty)$; an allen Krystallen sind ausserdem $-P$ oder $+P$ oder auch beide Hemipyramiden zugleich vorhanden; die Ecken der rechtwinkligen Säule abstumpfend. An sehr vielen Krystallen findet sich auch OP , vorwaltend oder untergeordnet; ausserdem kommen an einzelnen Krystallen $-P\infty$ als parallele Abstumpungsflächen der Combinationskanten von $-P$, desgleichen auch $+P\infty$ vor.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. und 2. stellen zwei der gewöhnlichsten Combinationen vor, die en profil gezeichnet sind. Es ist in denselben

$$\begin{aligned} M &= (\infty P\infty) \\ T &= \infty P\infty \\ P &= OP \\ q &= +P \\ r &= -P \end{aligned}$$

Einfache Krystalle gehören jedoch zu den Seltenheiten; meist findet Zwillingsbildung statt und zwar nach dem Gesetz der gewöhnlichen Zwillinge des Gypses und Augits: Zwillingsaxe die Hauptaxe, Zusammensetzungsfläche das Orthopinakoid. Die Individuen sind entweder durch Juxtaposition verbunden, die beiden Klinopinakoide fallen genau in eine Ebene und zeigen nur selten eine Demarkationslinie; es erscheint dann entweder zwischen je zwei $+P$, oder $-P$, oder auch OP ein einspringender Winkel, oder die beiden OP sind unter einem stumpfen Winkel gegen einander geneigt. Auch deutet eine der orthodiagonalen Polkanten von P parallele Streifung von $+P$ oder $-P$, auch eine der Combinationskante mit $\infty P\infty$ parallele Streifung von OP auf eine vielfache Zusammensetzung mancher Zwillinge. In manchen Krystallen sind zwei Individuen von der Combination $(\infty P\infty)$. $\infty P\infty$. $-P$. $+P$ so regelmässig durch Penetration verbunden, dass man den Zwillings mit einer einfachen rhombischen Combination $\infty \bar{P}\infty$. $\infty \bar{P}\infty$. P verwechseln kann (ähnlich Fig. 2. ohne OP); eine Messung ergibt, dass der Krystall an dem einen Ende von vier $+P$, an dem andern von vier $-P$ -Flächen begrenzt ist; schon der Nichtparallelismus der Combinationskanten von P : $(\infty P\infty)$: $-P$ weist auf die Zwillingsbildung hin.

Die Flächen spiegeln zwar sehr gut, werden aber an der Luft bald matt, besonders wenn man den Krystall mit dem Finger berührt hat. Die Messungen wurden mit einem kleinen Oertling'schen Reflexionsgoniometer veranstaltet und gaben folgende Data im Mittel aus vielen Beobachtungen, die der Berechnung der Dimensionen zu Grunde gelegt wurden:

$$P : T \text{ oder } OP : \infty P\infty = 103^{\circ} 25'$$

$$q : T \text{ oder } +P : \infty P\infty = 118^{\circ} 30'$$

$$q : q \text{ oder } +P : +P = 63^{\circ} 32'$$

Hieraus ergibt sich für die Krystallreihe des Salzes C $= 76^{\circ} 35'$.

Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale, $a : b : c = 1 : 1,034 : 0,494$.

Aus diesen Dimensionen berechnet sich der Winkel der klinodiagonalen Polkante von $-P = 76^{\circ} 12'$.

II. Ueber neutrales molybdänsaures Natron.

Setzt man zu einer Lösung des krystallisirten molybdänsauren Natrons Aetznatron in Ueberschuss und dampft bis zur Syrupsconsistenz ein, so scheiden sich kleine perlmutterglänzende Blättchen aus; nach und nach gesteht die ganze Lösung zu einem Magma perlmutterglänzender Schüppchen. Diese Masse wurde zwischen Fliesspapier getrocknet; das Salz löst sich ausserordentlich leicht in kaltem Wasser, seine Lösung reagirt alkalisch; beim Erhitzen verliert es ziemlich viel Wasser. Es schmilzt ziemlich schwer und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, trüben, *nicht* krystallinischen Masse, die sich ziemlich leicht in Wasser löst.

0,7655 Grm. des geschmolzenen Salzes gaben 0,539 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,235 Grm. Natron = 30,70 p. C. Das neutrale wasserfreie Natronsalz enthält nach der Berechnung 30,97 p. C. Natron; es scheint dies demnach das neutrale Salz zu sein; den Wassergehalt habe ich noch nicht genau bestimmt. Die Eigenschaften stimmen jedoch nicht vollkommen mit den von Svanberg und Struve für das neutrale Salz angegebenen überein; nach ihnen soll auch das geschmolzene neutrale Salz krystallinisch erstarren.