Die Hydrate der Molybdänsäure.

II. Mitteilung.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und ISSER DAVIDSOHN.¹

Die Eigenschaften des gelben Molybdänsäuredihydrats sind in der I. Mitteilung bereits eingehend beschrieben worden. Es fehlte jedoch noch eine sichere und rationelle Darstellungsmethode für diese Verbindung und um eine solche zu finden, wurden eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, indem die Ausbeuten bestimmt wurden, die aus angesäuerten Lösungen von Molybdaten, bei Wechsel der Temperatur, der Konzentration, der Azidität und des Zusatzes von Neutralsalzen erhalten wurden. Die Entstehung des Dihydrats ist offenbar von allen diesen Faktoren abhängig; ohne daß sich jedoch bisher eine bestimmte Gesetzmäßigkeit in der Bildung des Körpers nachweisen liefs, zeigte sich auf diesem Wege rein empirisch, daß mit der folgenden Vorschrift die günstigsten Resultate zu erzielen sind.

Ein Volum einer 15%igen Lösung der käuflichen Ammoniumparamolybdate wird unter fortgesetztem Umrühren langsam mit dem gleichen Volumen 20%iger Salpetersäure versetzt. In diesem Gemisch wird alsdann soviel festes Ammonnitrat gelöst, daß die Lösung 10% dieses Salzes enthält und schließlich werden einige Körnchen Molybdänsäuredihydrat eingeimpft. Aus solchen Lösungen, die bei 20—25° ruhig stehen blieben, wurden nach ca. 8 Tagen reiche Ausbeuten des Dihydrats erhalten, während nach den früheren Vorschriften erst nach 6 bis 8 Wochen meist geringere Mengen sich ausschieden. So ergab eine Lösung von 150 g käuflichem Am-

¹ I. Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* **34**, 427.

moniumparamolybdat eine Ausbeute von 120 g $\text{MO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (theoretisch 153 g) nach Verlauf von 8 Tagen.

Über die Löslichkeit des Dihydrats, sowie über die Eigenschaften dieser Lösungen ist eingehend in der I. Mitteilung berichtet worden. Alle Eigenschaften bewiesen, daß in diesen Lösungen eine starke Konzentration an Wasserstoffionen vorhanden war, daß mithin sicherlich keine kolloidale Lösungen vorlagen. Bei Zusatz von Neutralsalzen zu den Lösungen bildete sich, wie auch angeführt wurde, oktomolybdänsaure Salze, eine Beobachtung, die ebenfalls für die Anwesenheit von Wasserstoffionen sprach, jedoch in merkwürdigem Gegensatz steht zu dem stark beschleunigenden Einflusse, den ein Zusatz von Ammonsalzen z. B. Ammoniumnitrat bei der Darstellung des Dihydrats ausübt.

Wie stark die Löslichkeit des Dihydrats durch Zusatz von Ammonsalzen vergrößert wird, beweisen die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuche, von denen Nr. I die Resultate einer Löslichkeitsbestimmung in 10 % iger Ammonsulfatlösung, Nr. II—IV in einer 10 % igen Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 (= \text{NH}_4\text{HSO}_4)$ wiedergibt.

Löslichkeit von Molybdänsäurehydrat
in Ammonsalzlösungen.

Nr. des Versuches	Art des Lösungsmittels	t in °	g MO_3 in 1000 g Lösung	g MO_3 auf 1000 g Lö- sungsmittel	Millimol MO_3 auf 1000 g Lö- sungsmittel
I	10 % iger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	29.6	18.910	19.27	134
II	10 % iger NH_4HSO_4	31.5	26.79	27.53	191
III	10 % iger NH_4HSO_4	41.8	33.22	34.36	239
IV	10 % iger NH_4HSO_4	49.7	36.32	37.69	262

Die reinen wässerigen Lösungen des Dihydrats enthalten bei den entsprechenden Temperaturen von 30°, 40° und 50° 18.3 bzw. 33.0 bzw. 57.7 Millimol MO_3 auf 1000 g des Lösungsmittels.

Auch diese starke Löslichkeitsvermehrung durch Zusatz von Elektrolyten spricht, übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen, dafür, daß das Dihydrat an und für sich kein Kolloid ist.

Merkwürdige Ergebnisse wurden beim Eindunsten der wässerigen Lösungen des Dihydrats erzielt. Wurde die Lösung bei 20° oder darunter im Exsikkator über Schwefelsäure eingengt

oder wurde eine durch wiederholtes Ausfrieren konzentrierte Lösung schliesslich bei Temperaturen unter 20° ebenso behandelt, so wurde ein nicht kristallisierender Sirup erhalten, der eine glasige grünlichblaue Masse (durch schwache Reduktion der Molybdänsäure gefärbt) ergab. Nach vierzehntägigem Trocknen über Schwefelsäure enthielt sie noch 12.26% H_2O . Diese Masse ist offenbar identisch mit dem gummiartigen sehr beständigen Hydrosol der kolloidalen Molybdänsäure, das zuerst GRAHAM¹ durch Eindunsten einer dialysierten Säure erhielt und das daher ULLIK und SABANEJEW darstellten.

Diese glasige Masse scheint nun tatsächlich teilweise, wenn auch nur zum geringen Teile, eine kolloidale Molybdänsäure zu enthalten. Behandelt man nämlich die Substanz mit kaltem Wasser, so löst sie sich allmählich zu einer schwach opalisierenden Lösung auf. Aus dieser fallen fast alle Elektrolyte, sowohl neutrale Alkali- und Erdalkalisalze wie verdünnte Säuren, einen flockigen sich allmählich zu Boden setzenden Niederschlag von Molybdänsäure aus. Dieselbe „kolloidale Molybdänsäure“ wird, wie in folgendem gezeigt ist, rationeller aus Natriummolybdat gewonnen.

Wird die Lösung des Molybdänsäuredihydrats bei einer Temperatur von 40 — 50° eingeengt, so scheiden sich reichliche Mengen wohl ausgebildeter asbestartig verwachsener weisser Nadeln aus. Die Analyse der Substanz führte zu der Formel des Molybdänsäuremonohydrats

Berechnet:		Erhalten:		
H_2O	11.11%	11.31	11.44	11.02%

Die Wasserbestimmungen wurden teils als Glühverlustbestimmungen teils als Bestimmungen im Verbrennungsrohr ausgeführt.

Dieses Monohydrat unterschied sich in seinem Äusseren wesentlich von dem durch direkte Umwandlung des festen Dihydrats bei 70° erhaltenen Monohydrate². Es besteht aus besser ausgebildeten Kristallen, setzt sich in Wasser, suspendiert schnell ab und gibt daher auch gut filtrierbare Lösung. Wesentlich verschieden ist auch das Verhalten beider Körper beim Erhitzen, wie die folgende

¹ Vergl. I. Mitteilung, S. 427.

² Vergl. I. Mitteilung, S. 435.

Nebeneinanderstellung zeigt, in der vorläufig der bei 40—50° aus den Lösungen des Dihydrats erhaltene Körper als α -Molybdänsäuremonohydrat, der bei 70° durch Umwandlung des festen Dihydrats als β -Molybdänsäuremonohydrat bezeichnet ist.

Wasserverlust der Molybdänsäuremonohydrate.

t in °	Gewichtsverlust in Prozenten			
	des α -Monohydrats		des β -Monohydrats	
Versuchsreihe I:				
120	1.36			
125			11.54	
150	5.40			
155			11.65	
170	7.50			
180			11.82	
220	9.87			
240	10.13			
Im Verbrennungsrohr	11.44	10.88 H ₂ O	11.91	11.53 H ₂ O
Versuchsreihe II:				
115	1.46		11.46	
140	2.98		11.73	
165	8.27		12.16	
230	11.94		12.17	

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß in diesen beiden Verbindungen unzweifelhaft zwei verschiedene Monohydrate vorliegen.

Löslichkeitsbestimmungen konnten nur von dem α -Monohydrate ausgeführt werden, da das in der Lösung fein suspendierte β -Hydrat auf keine Weise filtrierbar war. Die Löslichkeit des α -Hydrats ist, wie folgende Tabelle zeigt, außerordentlich gering. Die Bestimmungen wurden nach der von VAN'T HOFF empfohlenen Methode ausgeführt und die Lösungen bis zur vollständigen Absättigung meist 24 Stunden gerührt. Die angegebenen Zahlen sind der Durchschnitt von je drei bis vier gut untereinander stimmenden Werten.

(S. Tabelle, S. 318.)

Die Löslichkeit des α -Monohydrats ist nach dieser Tabelle unterhalb 30° größer als die des Dihydrats (Vergl. I. Mitteilung, Tabelle, S. 430), bleibt aber für höhere Temperaturen wesentlich

Löslichkeit von α -Molybdänsäuremonohydrat in Wasser

t in °	MO ₃ in 1000 g der Lösung	MO ₃ in 1000 g Wasser	Millimol MO ₃ in 1000 g Wasser
14.8	2.112	2.117	14.7
15.2	2.126	2.131	15.0
24.6	2.612	2.619	18.2
25.6	2.684	2.689	18.6
30.3	2.964	2.973	20.6
36.0	3.075	3.085	21.4
36.8	3.284	3.295	23.0
42.0	3.434	3.446	24.0
45.0	3.648	3.661	25.4
52.0	4.167	4.184	29.0
60.0	4.665	4.685	32.5
70.0	4.213	4.231	29.3
80.0	5.185	5.212	36.2

hinter jener zurück. Die Löslichkeitskurven der beiden Hydrate schneiden sich etwa bei 32° und dieser Tatsache entspricht es, daß es zur Darstellung des α -Monohydrats nicht nötig ist die Lösung des Dihydrats einzuengen, sondern daß es sich auch bildet, wenn man diese Lösung in verschlossener Flasche einige Tage auf etwa 40° erwärmt. Aber auch diese Umwandlung geht außerordentlich langsam vor sich und man gelangt auch hier nicht, ebensowenig wie beim Dihydrat „von oben her“ zu einer an α -Monohydrat gesättigten Lösung, offenbar deshalb weil die Umwandlung zu langsam sich vollzieht. So wurde eine übersättigte Lösung des Dihydrats¹, die in 1000 g 35.331 g MO₃ enthielt, in geschlossener Flasche 10 Tage auf 43° erwärmt und hierauf in der über dem reichlich ausgeschiedenen α -Monohydrate stehenden Lösung die Molybdänsäure bestimmt. Sie enthielt in 1000 g Wasser 9.945 g MO₃ = 69 Millimol, während eine von „unten her gesättigte“ Lösung vom Dihydrat bei 43° nur etwa 36 Millimol vom α -Monohydrat gar nur 24 Millimol MO₃ enthält.

Ferner zeigt nach obiger Tabelle die Löslichkeitskurve des α -Monohydrats bei 60° etwa einen Knick. Ob dieser auf den Übergang des α -Monohydrats in das β -Monohydrat zurückzuführen ist, ließe sich bisher mit Sicherheit noch nicht ermitteln. Jedenfalls

¹ Vergl. I. Mitteilung, S. 431.

erscheint es wahrscheinlich, daß wenn man eine übersättigte Lösung, des Dihydrats in verschlossener Flasche auf ungefähr 65° erhitzt, das sich ausscheidende Monohydrat als β -Monohydrat anzusprechen ist. Die bei dieser Temperatur erhaltenen Präparate hatten in der Kristallstruktur und bisweilen auch — allerdings nicht immer — in der Bindungsfestigkeit des Wassers die Eigenschaften des β -Monohydrats.

Um Aufschluß über den Dissoziationsgrad des α -Monohydrats in wässriger Lösung zu erhalten wurden Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit ausgeführt und die erhaltenen Werte mit der Leitfähigkeit von Lösungen des Dimethylmolybdat¹ verglichen. Es war sehr wahrscheinlich, daß das Dimethylmolybdat in verdünnter Lösung in Molybdänsäurehydrat und Methylalkohol hydrolysiert werde. Wie weit diese Hydrolyse geht, entzieht sich allerdings der Beobachtung.

Molekulare Leitfähigkeit einer Lösung von			
Dimethylmolybdat		α -Molybdänsäuremonohydrat	
ν	μ	ν	μ
16.9	60.6		
33.8	76.6	31.3	71.4
67.6	88.4	62.6	89.4
135.2	97.1	125.2	95.2
270.4	102.1	250.4	96.9
540.8	104.0	500.8	100.3
1081.6	107.3	1001.7	104.1

Die Leitfähigkeiten beider Lösungen sind hiernach von gleicher Größenordnung und können wohl in Anbetracht der bei der schwierigen Darstellung reiner Lösungen von α -Molybdänsäuremonohydrat unvermeidlichen Versuchsfehler — wohl als identisch angesehen werden. Sie differieren jedenfalls außerordentlich stark von den viel höheren Werten der Lösungen des Dihydrats. Da nun durch die kryoskopischen Bestimmungen mit Dimethylmolybdat nachgewiesen ist, daß Lösungen dieser Verbindung eine geringere Molekulargröße zeigen als Lösungen des Molybdänsäuredihydrats, so kann man auch mit Bestimmtheit folgern daß: die Lösungen von α -Molybdänsäuremonohydrat eine Molybdänsäure von geringerer Molekulargröße enthalten als die Lösungen von Molybdänsäuredihydrat.

¹ Vergl. I. Mitteilung, S. 438.

Die Übergänge der verschiedenen Hydrate der Molybdänsäure in einander sind also nicht als einfache Umwandlungen aufzufassen, sondern sind sicherlich mit Polymerisationen und Entpolymerisationen verbunden. Diese Annahme erklärt die Langsamkeit der Reaktionen, sowie die Unmöglichkeit mit den üblichen Methoden die Umwandlungen und Bildungen der Hydrate der Molybdänsäure exakt zu verfolgen. Sie erklärt ferner die Verschiedenheit der Lösungen der Hydrate in der Leitfähigkeit, die nicht verständlich wäre, wenn es sich nur um verschiedene Hydrate desselben Stoffes handelte.

Das Ergebnis der Leitfähigkeitsbestimmungen, nach dem wässrige Lösungen von Dimethylmolybdat und von α -Molybdänsäuremonohydrat viel weniger stark dissoziiert sind als die des Molybdänsäuredihydrats, wurden durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch Lösungen des Dimethylmolybdates bestätigt.

Versuchsreihe I. (44.748 g MO_3 im Liter = $\frac{1}{3.218}$ Normal).¹

t in °	Ba(OH)_2 in ccm	x	$\log b - \log (b-x)$	c
0	12.35			
57	12.75	40	17.3	[0.30]
120	12.85	50	21.7	0.18
183	13.07	72	31.6	0.17
295	13.45	110	49.3	0.17
1470	16.60	425	229	0.15
4453	20.65	830	721	0.16
6044	21.55	920	989	0.16
∞	22.60	1025 = b	Mittel = 0.165	

Versuchsreihe II. (36.373 g MO_3 im Liter = $\frac{1}{3.959}$ Normal).

t in °	Ba(OH)_2 in ccm	x	$\log b - \log (b-x)$	c
0	10.30			
64	10.45	15	8.9	0.14
121	10.58	28	11.7	[0.10]
183	10.87	57	24.2	0.13
1355	14.00	370	188.7	0.14
2845	16.70	640	408.4	0.14
4290	18.05	775	581.8	0.13
7121	19.70	940	979.8	0.13
∞	20.80	1050 = b	Mittel = 0.135	

¹ Erhalten durch Auflösung von Dimethylmolybdat.

Die Resultate beider Versuchsreihen auf $\frac{1}{1}$ Normallösungen umgerechnet ergaben:

$$\text{I } C = 0.165 \cdot 3.218 = 0.531$$

$$\text{II } C = 0.135 \cdot 3.959 = 0.534.$$

Die Konstante ist hier also nur annähernd ein Zehntel so groß, wie die der Lösung von Molybdänsäuredihydrat ($C = 5.20$). Da nur die Leitfähigkeiten der α -Molybdänsäuremonohydratlösungen mit den der Dimethylmolybdatlösungen identisch sind, so kann man hieraus mit Sicherheit folgern, daß das α -Molybdänsäuremonohydrat eine viel schwächere Säure ist als das Molybdänsäuredihydrat.

Inwieweit diese Schlüsse auch auf das β -Monohydrat sich ausdehnen lassen, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, da, wie oben angegeben, es kaum möglich war, klare filtrierbare Lösungen des β -Monohydrats zu erhalten. Einmal nur wurde nach vielfachem langwierigen Filtrieren eine einigermaßen brauchbare Lösung von β -Monohydrat dargestellt. Diese zeigte eine Leitfähigkeit, die dafür sprach, daß sie mit der Lösung des α -Monohydrats identisch sei; es waren folgende Messungsergebnisse:

$$\begin{array}{cccccc} v = & 30.9 & 61.9 & 113.8 & 247.7 & 495.4 & 990.9 \\ \mu = & 79.4 & 91.2 & 97.1 & 100.3 & 103.1 & 103.8. \end{array}$$

Weitergehende Folgerungen kann man jedoch aus dieser einen Versuchsreihe kaum ziehen; doch erscheint es hiernach wahrscheinlich, daß diese beiden Hydrate sich nicht durch die Molekulargröße von einander unterscheiden.

Über die Existenz der kolloidalen Molybdänsäure machen die verschiedenen Autoren sehr widersprechende Angaben. GRAHAM hat, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt, durch Dialyse einer salzsauren Lösung von Natriummolybdat ein sehr beständiges Hydrosol der Säure erhalten. SABANEJEV¹ sowie LINEBARGER² haben die Molekulargröße dieses GRAHAMschen Körpers bestimmt und auch LOTTERMOSER³ erhielt ihn nach der angegebenen Methode. Er findet, daß das Molybdänsäurehydrosol ebenso beständig ist, wie das Wolframsäurehydrosol, daß es aber durch Elektrolyte nicht aus der Lösung als Gel ausgefällt wird.

¹ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1889 I, 515; 1890 I, 202.

² *Am. Journ. Science* [3] 43, 426.

³ „Über anorgan. Kolloide“, S. 11.

Dagegen konnten BRUNI und PAPPADA¹ nach der GRAHAMschen Methode keine Lösung erhalten, die sie als kolloidal ansprachen. Aus den angesäuerten Molybdatlösungen diffundierte die Molybdänsäure mit beträchtlicher Geschwindigkeit durch jede Membrane, und durch kein Reagens konnte Koagulation dieser Lösungen hervorgerufen werden.

Die Lösungen des reinen Molybdänsäuredihydrats zeigten, wie in der I. Mitteilung angegeben ist, dieselbe Gefrierpunktserniedrigung wie SABANEJEWS kolloidale Säure, andererseits aber in allen Punkten — Leitfähigkeits, Verseifungskonstante u. s. w. — alle Eigenschaften der Lösung eines Elektrolyten. Es lag demnach die Folgerung nahe, daß auch die GRAHAMsche Lösung nicht kolloidal sei.

Diese Annahme hat große Wahrscheinlichkeit für sich; denn da erwiesen ist, daß die Molybdänsäurehydrate keine Kolloide sondern Elektrolyte sind, und naturgemäß beim Umsatz einer Alkalimolybdatlösung mit Mineralsäuren primär jedenfalls erst Lösungen von Molybdänsäurehydraten entstehen, so muß die GRAHAMsche Lösung zunächst die Lösung eines Elektrolyten sein. Ob dann sekundär diese Lösung eines Molybdänsäurehydrats etwa in die Lösung einer kolloidalen Molybdänsäure überzuführen sei, blieb eine offene Frage.

Da die Molybdänsäurehydrate ferner ziemlich stark dissoziierte Elektrolyte sind, so mußte zum vollständigen Umsatz von Alkalimolybdaten in Molybdänsäurehydrat und Alkalisalze ein beträchtlicher Überschuss an Mineralsäuren notwendig sein. Um den Verlauf dieser Reaktionen zu verfolgen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Eine Äquivalentnormallösung von Natriummolybdat² wurde mit wechselnden Mengen von Normal-Mineralsäuren (Salzsäure und Salpetersäure) in verschlossenen Flaschen aus Jenaer Glas) im Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen stehen gelassen und die ausgeschiedenen Umsetzungsprodukte wurden untersucht. Es ergab sich hierbei — von sehr zahlreichen verschiedenen Versuchen seien hier nur die wichtigsten angeführt — daß aus einer Lösung von Natriummolybdat die mit einer äquivalenten Menge Salzsäure oder Salpetersäure versetzt war ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{HCl}$) beim Stehen zwischen 40 und 45° sich nach 4 Tagen eine aus sehr charakteristischen kurzen sechseckigen weißen Säulen bestehende reichliche

¹ *Gazz. Chim. Ital.* 31, I.

² 103 g Na_2MoO_4 im Liter.

Kristallisation abschied. Das Salz ist in heißem und kaltem Wasser fast unlöslich und ist der Analyse nach als ein Natriumdekamolybdat oder ein Natriumdodekamolybdat anzusprechen¹

Berechnet für		Erhalten:		
$\text{Na}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{37} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:		
$\text{Na}_2\text{O} =$	3.80	3.21	3.99	3.93 3.36
$\text{MoO}_3 =$	88.46	89.35	88.79	88.85 90.39
$\text{H}_2\text{O} =$	7.74	7.44	7.17	6.99

Die Analysenzahlen entstammen verschiedenen Darstellungen des Salzes.

Beim weiteren Erhitzen der Mutterlauge des Salzes schied sich nichts ab; beim Eindampfen jedoch bei ungefähr 50° erhielt man dieselbe Verbindung die stets an ihrem charakteristischen mikroskopischen Bilde leicht kenntlich war.

Das gleiche Resultat wurde erhalten als auf ein Molekül Molybdat 3 Moleküle Säure einwirkten. Aus einer Lösung jedoch, die das Verhältnis $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 4\text{HCl}$ enthielt, schied sich nach drei- bis viertägigem Erhitzen auf ca. 45° ein hellgelber, etwas schmierender Niederschlag ab, der neben geringen Mengen des Dekamolybdats im wesentlichen einen amorphen flockigen Körper enthielt. Der abgesaugte und getrocknete Niederschlag löste sich unter Hinterlassung des Dekamolybdats leicht in kaltem und warmem Wasser zu einer etwas opalisierenden Lösung, die, sehr beständig, monatelang haltbar sich am Lichte allmählich blau färbt. Verdünnte Lösungen von Neutralsalzen und von Säuren fällen aus der Lösung einen flockigen weißen Niederschlag von reiner Molybdänsäure aus; demnach ist dieser Körper unzweifelhaft als das Hydrosol der kolloidalen Molybdänsäure anzusprechen. Es hat dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebene durch Eindunsten der Lösung von Dihydrat bei ca. 20° erhaltene glasige Masse. Das physikalische Verhalten der kolloidalen Molybdänsäure soll noch

¹ Bei den sehr nahe bei einander liegenden Analysenwerten der sauren Alkalimolybdate möchten wir eine Entscheidung darüber, welche Formel die richtige sei, nicht wagen, zumal es sich um Präparate handelte, die nicht durch Umkristallisieren zu reinigen waren. Dafs es sich bei allen Darstellungen jedenfalls um dieselbe Verbindung handelte, bewies das sehr charakteristische mikroskopische Bild, das jede Verwechslung ausschließt.

eingehender untersucht werden. Hervorzuheben ist jedenfalls, dafs zum Unterschied von den nach GRAHAM durch LOTTER-MOSER, SABANEJEW, BRUNI und PAPPADA dargestellten Lösungen von Molybdänsäure das hier vorliegende Hydrosol durch Elektrolyte aus seinen Lösungen wieder ausgefällt wird.¹

Aus Lösungen die das Verhältnis $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 5\text{HCl}$ enthielten, wurde auch noch kolloidale Säure in etwas geringerer Ausbeute erhalten, während säurereichere Lösung gar keine Ausscheidung, beim Eindampfen aber Molybdänsäureanhydrid lieferten.

Fassen wir die in diesen beiden Mitteilungen über die verschiedenen Hydrate und Modifikationen der Molybdänsäure gemachten Beobachtungen kurz zusammen, so kommen wir zu den folgenden Ergebnissen:

1. Die sogenannte gelbe Molybdänsäure, das Molybdänsäuredihydrat scheidet sich aus angesäuerten Lösungen von Alkalimolybdaten bei Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse fast quantitativ ab. Die Bildung vollzieht sich jedoch nur langsam, was darauf zurückzuführen ist, dafs das Dihydrat nicht der einfachen Formel $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, sondern ein Polymeres derselben ist. Die Lösungen des Dihydrats verhalten sich wie Lösungen eines starken Elektrolyten (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante $C = 5.20$) und enthalten eine Säure der Zusammensetzung $\text{H}_{2x}[(\text{MoO}_3)_4]_y\text{O}_x$ wahrscheinlich $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25}$.

2. Durch Behandlung des Dihydrats mit Methylalkohol erhält man das Dimethylmolybdat der einfachen Formel $(\text{CH}_3)_2\text{MoO}_4$. Der Methylalkohol spaltet also die polymere gelbe Dihydrat ebenso wie Alkali². Das Dimethylmolybdat hydrolysiert in wässriger Lösung in Molybdänsäurehydrat und Methylalkohol. Die wässrige Lösung dieses Molybdänsäurehydrats ist wesentlich schwächer dissoziiert, wie die des Dihydrats (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante $C = 0.53$).

¹ Möglicherweise ist der Niederschlag als das Gel der Molybdänsäure anzusprechen. Einige vorläufige Versuche mit der kolloidalen Lösung haben bisher noch nicht zu definitiven Ergebnissen geführt.

² Die leichte Entstehung des Dimethylmolybdates, die angesichts der Unmöglichkeit andere Alkylmolybdate darzustellen sehr merkwürdig erschien (Vergl. I. Mitteilung, S. 439) wäre dann auf die im Vergleich zu den übrigen Alkoholen außerordentlich grosse Basizität des Methylalkohols zurückzuführen.

3. Durch Erwärmen der Lösung des Dihydrats auf 40—50° erhält man ein weißes, gut kristallisierendes α -Molybdänsäuremonohydrat, das in seiner Löslichkeit und den Eigenschaften seiner Lösungen von dem Dihydrat durchaus verschieden ist. Die Leitfähigkeit seiner Lösungen ist gleich der des gelösten Dimethylmolybdats, woraus gefolgert wurde, daß auch dies α -Monohydrat eine geringere Molekulargröße hat wie das Dihydrat, und wahrscheinlich der Formel H_2MoO_4 entspricht.

4. Bei 60—70° erhält man aus der Lösung des Dihydrats ein zweites β -Molybdänsäuremonohydrat, das, identisch mit dem durch Erwärmen des in Wasser suspendierten Dihydrats auf 70° erhaltenen Hydrate, sich in seiner Kristallform und der Bindungsfestigkeit des Wassers von dem α -Monohydrat unterscheidet. Da klare Lösungen dieses Hydrats nicht zu erhalten waren, läßt sich über seine sonstigen Eigenschaften nichts bestimmtes sagen.

Die Methoden der Umwandlungspunktsbestimmungen versagen bei diesen Hydraten, da es sich offenbar nicht nur um verschiedene Hydratation, sondern auch um Polymerisationen, die sehr langsam verlaufen, handelt.

5. Kolloidale Molybdänsäure wurde erhalten durch Eindunsten einer Lösung des Dihydrats bei 20° oder besser durch Erwärmen einer Lösung von $Na_2MoO_4 + 4HCl$ auf 45°. Das erhaltene Hydrosol ist leicht löslich; aus den Lösungen wird durch Elektrolyte die Molybdänsäure gefällt; ob als Gel oder Hydrosol ist noch nicht sicher gestellt. Die nach GRAHAMS Methode von früheren Autoren dargestellten Lösungen enthalten wahrscheinlich keine kolloidale Säure, da sie mit Elektrolyten behandelt keine Fällung ergeben.

Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Berlin N, 22. September 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1903.