Über schwefligmolybdänsaure Salze.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

II. Mitteilung.¹

Bei der Untersuchung der von PÉCHARD² zuerst dargestellten schwefligmolybdänsauren Salze waren, wie in der I. Mitteilung³ veröffentlicht wurde, Resultate erhalten worden, die von denen des Entdeckers wesentlich abwichen. Während dieser für die durch Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure auf die Lösungen molybdänsaurer Salze erhaltenen Verbindungen die Zusammensetzung

erhielt, ergab die Wiederholung der Versuche für die drei untersuchten Alkalisalze abweichende Formeln, nämlich

Dies merkwürdige Resultat bei den auf ganz analogem Wege durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Lösungen der Alkaliparamolybdate erhaltenen Salzen, wurde damals auf den Einfluß der Basis, die unzweifelhaft oft von großer Bedeutung für die Zusammensetzung des in komplexen Salzen enthaltenen sauren Ions ist, zurückgeführt.

---

¹ Die Ausführung der hiermit publizierten Versuche war im Sommersemester 1895 Herrn stud. D. Asch übertragen worden, der die Arbeit zu Promotionszwecken verwenden wollte. Aus äußeren Gründen war ich gezwungen genanntem Herrn das Thema zu entziehen, trotzdem er schon längere Zeit daran gearbeitet hatte, und veröffentliche ich nunmehr nach vollständiger Neubearbeitung die erhaltenen Ergebnisse, da ich dieselben im Zusammenhang mit anderen von mir ausgeführten und demnächst zu veröffentlichenden Versuchen verwerten muß.

² *Compt. rend.* **116**, 1441—1444. *Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, 395.

³ *Diese Zeitschr.* **7**, 176—184.

Es war deshalb von Wichtigkeit auch andere Verbindungen der Schwefligmolybdänsäure zu untersuchen und ferner zu prüfen, ob man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf andere Molybdate als die Paraverbindungen, wieder anders zusammengesetzte komplexe Salze erhalten würde.

Seit der Veröffentlichung der I. Mitteilung war die Analyse der vorliegenden Verbindungen durch die ausgezeichnete jodometrische Molybdänsäurebestimmung von FRIEDHEIM und EULER¹ wesentlich erleichtert worden, so daß auch eine Kontrolle der früher erhaltenen Ergebnisse angebracht erschien. Hierbei zeigte es sich, daß die gewichtsanalytische Bestimmung der Molybdänsäure in den schwefligmolybdänsauren Salzen der fixen Alkalien mit einem konstanten Fehler behaftet war, der das Bild der Formeln wesentlich verschoben hatte, und daß sich nunmehr die Resultate viel einfacher stellten. Ein Teil der Molybdänsäure scheint außerordentlich fest mit der schwefligen Säure verbunden zu sein und sich dadurch der Fällung durch Schwefelwasserstoff zu entziehen. Trotzdem bei den früheren Analysen die schweflige Säure durch anhaltendes Kochen mit Schwefelsäure scheinbar vertrieben war, bevor man Schwefelwasserstoff zur Fällung des Molybdänsulfides in die Lösung einleitete, wurden doch bei allen derartig ausgeführten Analysen — und ihre Zahl war der merkwürdigen Zusammensetzung der Salze halber eine sehr große — wie sich jetzt zeigte, stets zu niedrige Werte erhalten.

I. Einwirkung von schwefliger Säure auf paramolybdänsaure Salze.

Von den Salzen der fixen Alkalien wurden untersucht die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Rubidium- und Cäsiumverbindung. Sämtliche Paramolybdate wurden dargestellt, indem 1 Mol. des Alkalikarbonates in Wasser gelöst mit ungefähr 2 Mol. Molybdänsäure gekocht wurden, bis die letztere sich aufgelöst hatte. Aus der eingengten Lösung schieden sich die Paramolybdate in reichlicher Ausbeute ab. Nur das Kaliumsalz zersetzte sich hierbei in Trimolybdat und wurde deshalb besser durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf eine Lösung des normalen Molybdates nach den in der I. Mitteilung gemachten Angaben gewonnen. Das Cäsium- und Rubidiumparamolybdat, beides recht schwerlösliche Salze, schieden sich schon aus verdünnten Lösungen krystallinisch

---

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2061—2067.

ab. Das Lithiumparamolybdat dagegen krystallisierte erst aus syrupöser Lösung über Phosphorpentoxyd in weissen Nadelchen aus. Die Analyse dieses bisher noch nicht beschriebenen Salzes ergab für dasselbe die Zusammensetzung

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.5899	0.1426 Li_2SO_4	6.59 Li_2O	} 6.62 % Li_2O	6.85 % Li_2O
0.4740	0.1398 Li_2SO_4	6.64 Li_2O		
0.2038	0.1577 MO_3	77.38 MO_3	} 77.21 % MO_3	76.71 % MO_3
0.2078	0.1603 MO_3	77.14 MO_3		
Differenz:			16.17 % H_2O	16.44 % H_2O

Zur Darstellung der entsprechenden schwefligmolybdänsauren Salze wurden die möglichst gesättigten Lösungen der Paramolybdate bei gewöhnlicher Temperatur mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt. Das Kali- und Natronsalz wurden in den in der I. Mitteilung schon beschriebenen Formen erhalten. Das Cäsium- sowie das Rubidiumsals entsprachen im Verhalten und Aussehen ganz dem Kalisalz. Ein Lithiumsals konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden, da es leichter löslich war als das gleichzeitig auskrystallisierende Sulfit, und sich die Lösung bei der dazu notwendigen Konzentration stark zersetzte.

Die Analysen sämtlicher Salze² führten zu der allgemeinen Formel

die sich von der PÉCHARD'schen um $\frac{1}{2}$ Mol. schwefliger Säure unterscheidet, was jedoch analytisch sehr stark zum Ausdruck kommt.

Die einzelnen Ergebnisse sind die folgenden.

¹ Analyse ausgeführt von D. ASCH.

² Molybdänsäure wurde, nach Wegkochen der schwefligen Säure in salzsaurer Lösung, jodometrisch nach FRIEDHEIM und EULER (l. c.), bestimmt. Zur Alkalibestimmung wurden die Säuren durch Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd entfernt und aus dem Filtrat, nach Ausfällung der überschüssigen Quecksilbersalze, das Alkali als Sulfat gewonnen. Schweflige Säure wurde durch Brom und Alkali oxydiert und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht.

I. $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 5\text{MO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
1.3703	0.3414 Na_2SO_4	10.87 Na_2O	} 10.96 % Na_2O	11.11 % Na_2O
0.6812	0.1746 Na_2SO_4	11.04 Na_2O		
1.2986	0.5330 BaSO_4	11.27 SO_2	} 11.21 % SO_2	11.47 % SO_2
0.6778	0.2762 BaSO_4	11.19 SO_2		
0.8008	0.3226 BaSO_4	11.07 SO_2	} 64.28 % MO_3	64.52 % MO_3
0.5247	0.3372 MO_3	64.25 MO_3		
0.6124	0.3949 MO_3	64.49 MO_3		
0.4615	0.2958 MO_3	64.09 MO_3		
Differenz:			13.55 % H_2O	12.90 % H_2O

II. $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 5\text{MO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.2516	0.0862 K_2SO_4	18.53 K_2O	} 18.36 % K_2O	18.53 % K_2O
0.3951	0.1330 K_2SO_4	18.20 K_2O		
0.6971	0.3064 BaSO_4	12.07 SO_2	} 11.98 % SO_2	12.04 % K_2O
0.4653	0.2014 BaSO_4	11.89 SO_2		
0.3352	0.2276 MO_3	67.93 MO_3	} 68.01 % MO_3	67.64 % MO_3
0.3513	0.2392 MO_3	68.08 MO_3		
Differenz:			1.65 % H_2O	1.69 % H_2O

III. $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 5\text{MO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.5289	0.2300 Rb_2SO_4	30.46 Rb_2O	} 30.55 % Rb_2O	30.27 % Rb_2O
0.4814	0.2106 Rb_2SO_4	30.64 Rb_2O		
0.5999	0.2257 BaSO_4	10.33 SO_2	} 10.39 % SO_2	10.41 % SO_2
0.4583	0.1743 BaSO_4	10.46 SO_2		
0.5286	0.3087 MO_3	58.40 MO_3	} 58.34 % MO_3	58.58 % MO_3
0.3233	0.1884 MO_3	58.28 MO_3		
Differenz:			0.72 % H_2O	0.74 % H_2O

IV. $2\text{Cs}_2\cdot 0.2\text{SO}_2\cdot 5\text{MO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.5765	0.2730 Cs_2SO_4	36.89 Cs_2O	36.89 % Cs_2O	37.11 % Cs_2O
0.7695	0.2321 BaSO_4	8.28 SO_2	8.28 % SO_2	8.42 % SO_2
0.5525	0.2629 MO_3	47.59 MO_3	} 47.53 % MO_3	47.37 % MO_3
0.5491	0.2607 MO_3	47.47 MO_3		
		Differenz:	7.30 % H_2O	7.16 % H_2O

Sämtliche erhaltenen Salze zersetzten sich in der Mutterlauge belassen nach einiger Zeit unter Abscheidung des entsprechenden Trimolybdates. In trockenem Zustande aufbewahrt gaben sie allmählich schweflige Säure ab und verwitterten alsbald.

Durch Sättigung einer verdünnten Lösung von Ammoniumparamolybdat mit schwefliger Säure und langsame Krystallisation über Schwefelsäure wurde das in der I. Mitteilung beschriebene Salz

erhalten, dessen Formel durch erneute Analysen bestätigt wurde.¹

Sättigte man jedoch eine konzentrierte Lösung des Paramolybdates mit schwefliger Säure unter Kühlung, so konnte man bemerken, daß anfangs, sowie die Lösung nahezu gesättigt war, sich schneeweise, lange Nadeln abschieden, die teilweise mit den oktaedrischen gelblichen Krystallen des obigen Salzes durchsetzt waren und bei weiterem Einleiten der schwefligen Säure alsbald in Lösung gingen. Die abgesaugten Nadeln, die in trockenem Zustande außerordentlich stark schweflige Säure abgaben, konnten auf diesem Wege nicht analysenrein erhalten werden. Wiederholte Untersuchungen ergaben sehr wechselnde Werte.

Es wurde deshalb eine sehr konzentrierte mit schwefliger Säure stark übersättigte Lösung von Natriumparamolybdat mit einer kalt-gesättigten Lösung von Chlorammonium versetzt. Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem Gemisch der weißen langen Nadeln. Dieselben wurden schnell abgesaugt mit kaltem Wasser, Alkohol und Ather gewaschen und sofort zur Analyse verwendet. Diese ergab für das Salz eine den vorigen Verbindungen entsprechende Zusammensetzung.

¹ Die Molybdänsäurebestimmung war durch einfaches Abrösten gewogener Mengen des Salzes bewirkt worden, so daß der Analysenfehler, der die Formel der anderen Salze beeinflusst hatte, hier nicht einwirken konnte.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.8210	0.2750 Pt	8.93 (NH ₄) ₂ O	} 8.87% (NH ₄) ₂ O	8.90% (NH ₄) ₂ O
1.0476	0.3466 Pt	8.82 (NH ₄) ₂ O		
0.6020	0.2402 BaSO ₄	10.96 SO ₂	} 10.97% SO ₂	10.96% SO ₂
1.1249	0.4491 BaSO ₄	10.97 SO ₂		
0.8484	0.5269 MO ₃	62.10 MO ₃	} 61.80% MO ₃	61.84% MO ₃
1.1907	0.7323 MO ₃	61.50 MO ₃		
Differenz:			18.36% H ₂ O	18.50% H ₂ O

Weitere Versuche, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Paramolybdate der Erdalkalien die entsprechenden schwefligmolybdänsauren Salze zu erhalten, verliefen resultatlos. Die an und für sich in Wasser unlöslichen Paramolybdate lösten sich zwar in Wasser suspendiert beim Einleiten des Schwefligsäuregases auf, doch ergab die Krystallisation der Lösung nur Mischungen von nicht konstanter Zusammensetzung. Durch Umsetzung einer mit schwefliger Säure abgesättigten Lösung des Natriumparamolybdates mit kaltgesättigten Lösungen der Erdalkalichloride wurden jedoch bei langsamer Krystallisation über Schwefelsäure schöne prismatische Krystalle eines Baryum- und Strontiumsalzes, sowie ein in Nadeln krystallisierendes Calciumsalz dargestellt. Das letztere wurde seiner sehr großen Löslichkeit halber nie ganz analysenrein erhalten, sondern schloß stets bedeutende Mengen der syrupösen Mutterlauge ein. Die Analysen des Baryum- und Strontiumsalzes führten zu den folgenden Ergebnissen:

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.9108	0.3186 BaSO ₄	22.98 BaO	} 23.05% BaO	22.94% BaO
0.7262	0.2558 BaSO ₄	23.13 BaO		
0.4804	0.1724 BaSO ₄	9.86 SO ₂	} 9.84% SO ₂	9.59% SO ₂
1.1953	0.4271 BaSO ₄	9.82 SO ₂		
0.4777	0.2571 MO ₃	53.83 MO ₃	} 53.86% MO ₃	53.98% MO ₃
0.4288	0.2311 MO ₃	53.89 MO ₃		
Differenz:			13.25% H ₂ O	13.48% H ₂ O

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.8420	0.1948 SrCO_3	16.27 SrO	} 16.25% SrO	16.36% SrO
0.6900	0.1610 SrCO_3	16.37 SrO		
0.8660	0.2000 SrCO_3	16.21 SrO		
0.6128	0.2233 BaSO_4	10.01 SO_2	} 10.09% SO_2	10.07% SO_2
0.7992	0.2958 BaSO_4	10.17 SO_2		
0.2169	0.1237 MO_3	57.01 MO_3	} 56.81% MO_3	56.59% MO_3
0.3105	0.1758 MO_3	56.62 MO_3		
Differenz:			16.85% H_2O	16.98% H_2O

Aus dem auch in Lösung beständigen Ammoniumsalze $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 8\text{MO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ analoge Salze anderer Basen durch doppelte Umsetzung zu erhalten, gelang bisher nicht. Bei den meisten Versuchen krystallisierte das Ammoniumsalz unverändert wieder aus, und in anderen Fällen, z. B. bei der Umsetzung mit Kaliumchlorid, trat unter Abscheidung des betreffenden Trimolybdates Zersetzung ein.

II. Einwirkung von schwefliger Säure auf normale molybdänsaure Salze.

Wurden Lösungen der normalen molybdänsäuren Salze von der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{MO}_3$ mit schwefliger Säure vollständig abgesättigt, so krystallisierten in allen Fällen dieselben Körper aus, wie bei Einwirkung auf die analogen Paramolybdate. Wurde dagegen nicht bis zur vollständigen Absättigung das Gas eingeleitet, so krystallisierten neben den schwefligmolybdänsauren Salzen die entsprechenden schwefligsäurefreien Paramolybdate aus. Hieraus ergibt sich, daß durch die Anwesenheit einer größeren Basismenge der Reaktionsverlauf nicht geändert wird. Aus normalem Molybdat bildet sich primär Paramolybdat, das sekundär durch Aufnahme von schwefliger Säure in ein komplexes Molybdänsulfit übergeht.

III. Einwirkung von schwefliger Säure auf tetramolybdänsaure Salze.

Dagegen verlief die Reaktion wesentlich anders, sowie Molybdate angewendet wurden, die weniger Basis enthielten, als die Salze der Parareihe. Wurden Lösungen von tetramolybdänsauren Salzen $R_2O \cdot 4MO_3$ mit schwefliger Säure behandelt, so entstanden keine komplexen Molybdänsulfite, sondern nur saure Salze der Molybdänsäure, oktamolybdänsaure Salze oder, wie sie von manchen Chemikern bezeichnet werden, primäre Tetramolybdate.

Die Lösungen der Tetramolybdate des Kaliums und Natriums wurden durch Digestion gewogener Mengen der Alkalikarbonate mit berechneten Mengen Molybdänsäure in wässriger Lösung dargestellt. Zur Darstellung des Kalisalzes darf hierbei nicht zu stark erwärmt werden, da sonst unter Zersetzung die Lösung plötzlich zu einem Gemisch weißer Nadeln von Kaliumtrimolybdat erstarrt. Das Ammoniumtetramolybdat wurde durch mehrstündiges Erhitzen fein gepulverten Ammoniumparamolybdates im Luftbad auf 150° erhalten.¹ Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver; seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

Beim Einleiten von schwefliger Säure in die Lösungen des Kalium- und Natriummolybdates, sowie in die Suspension des Ammoniumsalzes in Wasser, trat eine grünlichblaue Färbung infolge teilweiser Reduktion der Molybdänsäure ein. Aus den Laugen krystallisierten über Schwefelsäure die schwefligsäurefreien, etwas grünlich gefärbten Salze aus, das Kalium- und Natriumsalz in wohl ausgebildeten Prismen, das Ammoniumsalz in glänzenden prismatischen Nadeln.

Es ist dies eine bequeme Methode, um diese sonst schwer zugänglichen Salze in beliebiger Menge darzustellen. Das Kalium- und Natriumsalz ist schon von ULLIK² erhalten worden, das Ammoniumsalz ist bisher nicht beschrieben.

Die Analysen hatten folgende Ergebnisse:

---

¹ „Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze“ (Inaug.-Dissertation, F. WESTPHAL, Berlin 1895, S. 15).

² *Lieb. Ann.* 144, 324; 153, 372.

$K_2O.8MO_3 + 13H_2O$.¹

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.4354	0.0519 K_2SO_4	6.44 K_2O	} 6.38 % K_2O	6.20 % K_2O
0.5437	0.0636 K_2SO_4	6.32 K_2O		
0.2022	0.1576 MO_3	77.94 MO_3	} 77.83 % MO_3	77.83 % MO_3
0.2734	0.2125 MO_3	77.72 MO_3		
Differenz:			15.79 % H_2O	15.97 % H_2O

$Na_2O.8MO_3 + 15H_2O$.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.6244	0.0649 Na_2SO_4	4.53 Na_2O	} 4.46 % Na_2O	4.32 % Na_2O
0.8441	0.0848 Na_2SO_4	4.39 Na_2O		
0.2926	0.2275 MO_3	77.76 MO_3	} 77.52 % MO_3	77.63 % MO_3
0.3016	0.2331 MO_3	77.29 MO_3		
Differenz:			18.02 % H_2O	18.05 % H_2O

$(NH_4)_2O.8MO_3 + 13H_2O$.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel	Berechnet
g	g			
0.4422	0.0650 Pt	3.92 $(NH_4)_2O$	} 3.77 % $(NH_4)_2O$	3.62 % $(NH_4)_2O$
0.2000	0.0272 Pt	3.63 $(NH_4)_2O$		
0.3316	0.2650 MO_3	79.92 MO_3	} 79.94 % MO_3	80.11 % MO_3
0.7194	0.5749 MO_3	79.91 MO_3		
0.2369	0.1895 MO_3	79.98 MO_3		
Differenz:			16.29 % H_2O	16.27 % H_2O

¹ Analyse von D. Asch.

Nach diesen Versuchen sind die in der I. Mitteilung für das schwefligmolybdänsaure Kali und Natron aufgestellten Formeln zu streichen. Die Zusammensetzung der Alkali- und Erdalkalisalze wird durch die allgemeine Formel

ausgedrückt. Nur das Ammoniumsalz tritt noch in einer anderen stabileren Form von der Zusammensetzung

auf. Für dies abweichende Verhalten des Ammoniumsalzes finden sich bei den komplexen anorganischen Säuren mehrfache Analogien. Von gewisser Wichtigkeit ist diese vorliegende Beobachtung aber vor allem für eine bisher noch nicht erledigte Frage hinsichtlich der Zusammensetzung der paramolybdänsauren Salze.

Für diese Verbindungen wird im allgemeinen die Formel

angenommen. Von einer Reihe von Forschern ist eine andere, in den prozentischen Werten nahezu mit dieser übereinstimmende Zusammensetzung für die Körper vertreten worden, die ihren Ausdruck in der Formel

findet. Besonders für das Ammoniumparamolybdat, das sich in mancher Beziehung von den übrigen Paramolybdaten unterscheidet, ist in den letzten Jahren die zweite Formel mehr eingeführt worden.

C. FRIEDHEIM hat gemeinsam mit einigen Schülern¹ die Frage aufzuklären gesucht, welche Zusammensetzung dem chemischen Verhalten der Paramolybdate am besten entspricht, indem er die Umsetzungsprodukte der Alkalimolybdate mit Erdalkali- und einigen Metallchloriden untersuchte, ohne zu einem definitiven Ergebnisse zu gelangen.

Die hier gemachten Beobachtungen scheinen nun dafür zu sprechen, daß dem Ammoniumparamolybdat thatsächlich eine andere Zusammensetzung zukommt als den anderen Alkaliparamolybdaten; denn während aus den anderen Alkalimolybdaten durch schweflige Säure die Körper $2R_2O.2SO_2.5MO_3 + xH_2O$ erhalten wurden, ergab

---

¹ F. WESTPHAL, Inaug.-Dissertation, Berlin 1895. E. MARCKWALD, Inaug.-Dissertation, Basel 1895.

Ammoniumparamolybdat das Salz $3R_2O \cdot 2SO_2 \cdot 8MO_3 + 5H_2O$. Allerdings konnte durch Umsetzung mit Chlorammonium das den übrigen Alkalisalzen entsprechende Ammoniumsalz erhalten werden; doch war dasselbe außerordentlich unbeständig.

Diese beiden Reihen der schwefligmolybdänsauren Salze stehen nun in sehr ähnlichen Beziehungen zu den beiden für die Paramolybdate aufgestellten Formeln, wie aus den folgenden beiden Gleichungen hervorgeht.

Der ersten Gleichung entsprechen die aus dem Kali- und Natronparamolybdat erhaltenen Produkte, der zweiten das stabile Ammoniumsalz, so daß hiernach dem Ammoniumparamolybdat wahrscheinlich die Zusammensetzung $5(NH_4)_2O \cdot 12MO_3 + 7H_2O$ zuzuschreiben ist, während die übrigen Alkalimolybdate nach der Formel $3R_2O \cdot 7MO_3 + xH_2O$ zusammengesetzt sind.

FRIEDHEIM hat in den oben angeführten Arbeiten im Anschlusse an eine frühere Publikation¹ über die entsprechenden Wolframate Konstitutionsformeln für diese verschiedenen Molybdate aufgestellt. Den beiden Zusammensetzungen der Paramolybdate entsprechen die Formeln

Aus diesen Strukturformeln ließen sich in einfacher Weise die schwefligmolybdänsauren Salze durch Ersetzung einiger Molybdänsäureketten durch Sulfonsäurereste ableiten; doch soll hierauf nur mit aller Reserve hingewiesen werden, da derartige Formeln erst der physikalisch-chemischen Begründung bedürfen, die bei der leichten Zersetzbarkeit der Molybdänsulfite in Lösung vorläufig experimentell noch nicht ausführbar war.

Daß in diesen Verbindungen komplexe Körper vorliegen, kann allerdings auch ohne Leitfähigkeits- und Überführungsbestimmungen aus zahlreichen Reaktionen gefolgert werden, so vor allem aus der

¹ LANDENBURG's Handwörterbuch (Artikel Wolfram), S. 245.

leichten Löslichkeit der Erdalkalisalze, die bei nicht komplexen Molybdaten meist unlösliche Niederschläge darstellen.

Folgerungen auf die Struktur der schwefligen Säure aus diesen Verbindungen zu ziehen, wird eine spätere Veröffentlichung, die in der Ausführung begriffen ist, Gelegenheit bieten.

Herrn J. KOPPEL, der ihn bei der Ausführung dieser Versuche unterstützt hat, sagt der Verf. für die ausgezeichnete Hilfe seinen besten Dank.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin N., 12. Juni 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1897.