

LXVIII.

Ueber verschiedene Doppelsalze der Molybdänsäure und Wolframsäure.

Von

Heinrich Struve.

(*Bullet. de St. Petersbourg, Tom. XII, 9. 10.*)

Erste Abhandlung.

Doppelsalze der Molybdänsäure.

Das eigenthümliche Bestreben der Molybdänsäure und Wolframsäure mit den Alkalien saure Salze zu bilden und die analoge Zusammensetzung dieser Säuren mit der Schwefelsäure, nämlich auf 1 Aequivalent Metall 3 Aequivalente Sauerstoff zu enthalten, veranlasste mich zu untersuchen, ob man mit diesen Säuren nicht auch Verbindungen darstellen könnte, die eine analoge Zusammensetzung, wie die verschiedenen Alaune der Schwefelsäure zeigen würden, in der Art, dass, wenn durch die Formel $\text{R}\ddot{\text{S}} + \text{R}\ddot{\text{S}}_3 + x\text{H}$ die Alaune bezeichnet werden, in diesen Doppelsalzen die Schwefelsäure durch ein oder mehrere Aequivalente Molybdänsäure oder Wolframsäure vertreten würde.

Dass überhaupt derartige Verbindungen existiren, liessen einige wenige sehr unvollständige Beobachtungen vermuthen, die theils Svanberg und ich im Verlauf unserer Arbeit über das Aequivalent des Molybdäns*) gemacht, theils Schneider**) in seiner Arbeit über das Aequivalent des Wolframs, theils Laurent***) bei seiner Untersuchung verschiedener Verbindungen der Wolframsäure mitgetheilt hatten. Laurent†) giebt sogar ver-

*) Dies. Journ. XLIV, 257.

**) Dies. Journ. L, 155. -

***) *Ann. de Chim. et de Phys.* XXI, 54 und dies. Journ. XLII, 116.

†) *Compt. rend.* 1850. Tom. XXXI, 692.

Journ. f. prakt. Chemie. LXI. 8.

schiedene Formeln solcher eigenthümlicher Doppelsalze an, doch verdienen diese Mittheilungen sehr wenig Zutrauen, da er diese Salze nicht näher beschreibt, weder die Eigenschaften derselben, noch die einzelnen Analysen angiebt. Wenn man Laurent's Formeln dieser Salze näher betrachtet, so kann man denselben gewiss nicht beistimmen und es ist höchst wahrscheinlich, dass Laurent nur Gemenge untersucht hat. Weiter auf die Arbeiten von Laurent einzugehen gehört nicht hierher, indem ich später auf dieselben zurückkommen werde.

Meine Annahme fand ich auf eine ausgezeichnete Art bestätigt, und in vorliegender ersten Abhandlung habe ich die Ehre, der Akademie meine Erfahrungen und Resultate über diese neuen Doppelverbindungen der Molybdänsäure zur Beurtheilung vorzulegen, indem ich nebenbei verschiedene Proben dieser neuen Salze beilege.

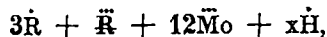
Ausser diesen Doppelsalzen werde ich hier noch verschiedene andere Salze der Molybdänsäure beschreiben, die mir im Verlauf meiner langen Arbeit über diese Verbindungen aufgestossen sind.

In der zweiten Abhandlung werde ich die entsprechenden Doppelverbindungen der Wolframsäure beschreiben, über die ich jetzt nur sage, dass sie mit den hier weiter unten beschriebenen Molybdänverbindungen nicht isomorph sind.

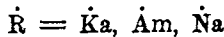
In diesen Cyclus von Untersuchungen gehören auch die Verbindungen der Vanadinsäure, da sie mit der Molybdänsäure und Wolframsäure eine analoge Zusammensetzung hat, doch in diesem Augenblick fehlt mir hierzu das nöthige Material, so dass ich diese Untersuchung auf fernere Zeiten mir vorbehalten muss.

Zur Darstellung der Doppelsalze der Molybdänsäure bilden die Ausgangspunkte das dreifach-molybdänsaure Kali $= \text{K}_3\text{Mo}_3 + 3\text{H}$, das dreifach-molybdänsaure Natron $= \text{Na}_3\text{Mo}_3 + 7\text{H}$ und das gewöhnliche molybdänsaure Ammoniumoxyd-Doppelsalz $= \text{AmMo}_3 + \text{AmMo}_3 + 3\text{H}$. Kocht man eine Lösung des einen oder des anderen dieser Salze mit frischgefälltem Thonerdehydrat, Chromoxydhy-

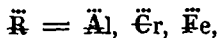
drat, Eisenoxydhydrat oder Manganoxdhydrat, so werden nach und nach kleine Quantitäten dieser Oxyde aufgelöst und aus den Lösungen erhält man durch Abdampfen und Krystallisiren die verschiedenen molybdänsauren Doppelsalze. Es ist aber hierbei zu beobachten, dass von dem sauren molybdänsauren Alkali ein grosser Ueberschuss vorhanden sein, und dass das Kochen viele Stunden lang fortgesetzt werden muss, damit sich etwas grössere Quantitäten dieser Oxyde auflösen. Den Gesetzen der Isomorphie nach liess sich erwarten, dass, da alle diese 4 Oxyde mit den molybdänsauren Alkalien krystallinische Doppelsalze eingehen, diese Salze dieselbe Zusammensetzung und ebenso auch dieselbe Krystallform besitzen würden. Diesem entsprechen die von mir untersuchten Doppelsalze nicht ganz, indem das Salz mit Manganoxd eine Ausnahme davon macht. Am Einfachsten übersieht man dieses aus der Zusammenstellung der Formeln. Die Doppelsalze mit Thonerde, Chromoxd und Eisenoxd lassen sich durch folgende allgemeine Formel anschaulich machen:



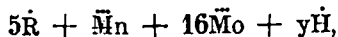
wo



und



Die Doppelverbindungen des Manganoxys dagegen werden ausgedrückt durch die Formel:

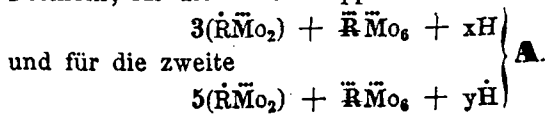


wo



sein kann.

Wie man in diesen beiden Gruppen von Salzen die Elemente anzuordnen hat, ist schwer zu entscheiden und es lassen sich darüber verschiedene Annahmen aufstellen. Mir scheinen am wahrscheinlichsten folgende rationelle Formeln; für die erste Gruppe von Salzen



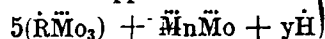
In diesen Formeln ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Molybdänsäure sowohl im ersten Gliede als auch im zweiten wie 1 : 6. Der Unterschied in den wasserfreien Salzen beider Gruppen besteht nur darin, dass die Manganoxydverbindungen 2 Aequivalente zweifach-molybdänsaures Alkali mehr enthalten, als die erste Gruppe.

Eine andere rationelle Ansicht über die Zusammensetzung ist folgende:

für die erste Gruppe



und für die zweite Gruppe

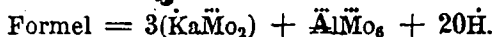


Hier stellt sich aber kein so einfaches Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der einzelnen Glieder heraus, wie nach A. Dagegen spricht für diese Formeln, dass wir die dreifach-molybdänsauren Alkalien kennen, die sich durch ihre grosse Beständigkeit auszeichnen, und dass bei der Zersetzung der Manganoxysalze durch Kochen mit Wasser sich immer dreifach-molybdänsaures Alkali absondert. Von den zweifach-molybdänsauren Alkalien konnten Svanberg und ich nur das Natronsalz darstellen, während die vom Kali und Ammoniumoxyd nur in den Doppelverbindungen mit dem dreifach-sauren Salze bekannt sind.

Nachdem ich so das Allgemeine dieser Gruppe von Salzen betrachtet habe, gehe ich zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen über, wobei ich die Formeln nach A angenommen habe.

Bei der Beschreibung der Analysen und Formeln habe ich meine Tabellen der Aequivalente der einfachen Körper zu Grunde gelegt.

Molybdänsäure Kali-Thonerde.



Zur Darstellung dieses Salzes wird zu einer kochenden Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali*) frisch

*) Zur Darstellung des dreifach-molybdänsauren Kali benutzte ich folgende einfache Methode. Zu einer heissen Aetzkallilösung

gefällte Thonerde gesetzt und Alles viele Stunden lang gekocht, wobei man nur das verdampfende Wasser hin und wieder ersetzen muss. Hat man sich dann in einer kleinen Probe jener Lösung entweder mit Hülfe des Mikroskops durch Krystallbildung oder durch Fällung der Lösung mit Aetzammoniak von der Bildung des neuen Salzes überzeugt, so filtrirt man die Lösung siedend heiss. War die Lösung recht concentrirt, so krystallisirt die neue Verbindung schon beim Erkalten in kleinen weissen, ganz platten vierseitigen Tafeln heraus; im anderen Falle muss die Lösung in der Wärme concentrirt werden und bei langsamer Abkühlung krystallisirt das Salz in deutlichen kleinen Cuben. Durch neue Krystallisation lässt sich das Salz reinigen.

Leichter kann man diese Verbindung nach folgender Methode darstellen. Eine Lösung von gewöhnlichem Alaun fällt man durch irgend ein neutrales molybdänsaures Salz; hierbei bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der ein Gemenge von Thonerdehydrat mit schwefelsaurer und molybdänsaurer Thonerde ist und höchst wahrscheinlich auch Kali enthält. Diesen Niederschlag behandelt man, nachdem er gut ausgewaschen war, mit dreifach-molybdänsaurem Kali, wie oben angegeben, wobei sich das neue Salz bildet. Zur Fällung der Alaunlösung benutzte ich neutrale molybdänsaure Magnesia*).

setzte ich so lange Molybdänsäure hinzu, als beim Kochen noch etwas aufgelöst wurde. Ist dieser Punkt eingetreten, so filtrirt man und nach dem Erkalten scheidet sich, je nach der Concentration der Lösung, entweder sehr bald oder nach einiger Zeit das dreifach-molybdänsaure Kali aus. Hiernach kann man dieses Salz mit Leichtigkeit in grösseren Quantitäten darstellen. Ebenso erhält man das dreifach-molybdänsaure Natron.

*) Zur Erhaltung dieses Salzes kochte ich Molybdänsäure und *Magnesia alba* mit Wasser und nach dem Filtriren und Abdampfen erhielt ich das neutrale Salz in deutlichen Krystallen. Das an der Luft getrocknete Salz hat die Formel $MgMo + 5H$. Bei 100° verliert es 3 Aeq. oder 20,01 p. C. Wasser. An der Luft verwittert es. Beim Glühen schmilzt es nicht. (Analysen umstehend.)

Das Salz bildet im reinen Zustande weisse kleine, cubische Krystalle, die aus einer Aneinanderhäufung quadratischer Tafeln entstehen. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Salz nicht; bei 100° verliert es 6 Aequivalente oder 4,45 p. C. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen mittelst einer Spirituslampe schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse, die in Wasser und selbst in Säuren sehr schwer löslich ist. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, indem 100 Theile bei $+17^{\circ}$ C. 4067 Theile Wasser verlangen.

Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich aus folgenden Analysen:

- I. 2,0385 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 1,7405 oder 85,38 p. C. und in diesen waren 0,0898 oder 4,41 p. C. Thonerde.
- II. 0,609 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 0,518 oder 85,07 p. C. Rückstand.

Analysen:

- I. 3,7930 Grm. Salz an der Luft getrocknet, gaben nach dem Trocknen bei 100° 3,0725 oder 81,00 p. C. Rückstand.
- II. 0,9267 Grm. Salz bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,7725 oder 83,36 p. C. Rückstand. -
- III. 0,5638 Grm. Salz bei 100° getrocknet, gaben 0,2864 $\text{Mg}_2\text{P}^{\ddot{}}$ oder 0,1032 = 18,30 p. C. Magnesia.

Zusammensetzung des an der Luft getrockneten Salzes.

In 100 Theilen:

Berechnet.

1 Aeq. Mg	250,0	14,81
1 „ Mo	875,2	51,86
5 „ H	562,5	33,33
	1687,7	100,00

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes.

In 100 Theilen:

Berechn. Gefund.

1 Aeq. Mg	250,0	18,52	18,32
1 „ Mo	875,2	64,83	
2 „ H	225,0	16,65	16,64
	1350,2	100,00	

III. 2,4086 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,1073 oder 4,45 p. C. Wasser.

IV. 1,6180 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0783 oder 4,83 p. C. Thonerde und 0,358 $\text{K}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{S}}$ = 0,1936 oder 11,96 p. C. Kali.

Berechnet man hiernach, so ist die Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes:

		in 100 Theilen:			
		Berechnet.	Gefunden.		
				I	II
3 Aeq.	$\text{K}\ddot{\text{a}}$ =	1766,7	11,65		
1 „	$\ddot{\text{A}}\text{l}$ =	640,8	4,23	4,41	
12 „	$\ddot{\text{M}}\text{o}$ =	10502,4	69,28		
20 „	H =	2250,0	14,84	14,62	14,94
		15159,9	100,00		

und die des bei 100° getrockneten Salzes:

		IV.	
3 Aeq.	$\text{K}\ddot{\text{a}}$ =	1766,7	12,19
1 „	$\ddot{\text{A}}\text{l}$ =	640,8	4,42
12 „	$\ddot{\text{M}}\text{o}$ =	10502,4	72,51
14 „	H =	1575,0	10,88
		14484,9	100,00

Molybdänsaure Ammoniumoxyd-Thonerde.

Formel = $3(\ddot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{M}}\text{o}_2) + \ddot{\text{A}}\text{l}\ddot{\text{M}}\text{o}_6 + 20\text{H}$.

Zur Darstellung dieses Salzes kocht man eine Auflösung irgend eines molybdänsauren Ammoniumoxydsalzes mit Thonerdehydrat. Unter Verlust von Ammoniak wird die Thonerde nach und nach aufgelöst. Dieses Salz bildet sich viel leichter als das Kalisalz.

Es krystallisirt wie das Kalisalz in kleinen weissen glänzenden quadratischen Tafeln, die an der Luft sehr leicht Wasser verlieren und zwar $6\frac{1}{2}$ Aequivalente oder 5,09 p. C. Wasser, bei 100°—120° gehen noch $7\frac{1}{2}$ Aequivalente, ohne dass die kleinen Krystalle an Glanz verlieren, weg. Die letzten 6 Aequivalente Wasser entweichen erst bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen mit einer Spirituslampe entweicht Wasser und Ammoniak, während

der Rückstand, der gelblich gefärbt, noch die Form der Krystalle besitzt und Thonerde und Molybdänsäure enthält. In Wasser ist es leichter als das Kalisalz löslich.

Analysen:

- I. 0,831 Grm. Salz an der Luft rasch getrocknet gaben bei dem Glühen 0,651 oder 78,34 p. C. Rückstand.
- II. 1,5455 Grm. Salz, die längere Zeit an der Luft getrocknet waren, verlieren bei 100° 0,0945 oder 6,15 p. C. Wasser.
- III. 1,4300 Grm. Salz bei 100—120° getrocknet, verlieren beim Glühen 0,1885 oder 13,18 p. C. und im Rückstand waren 0,0734 oder 5,13 p. C. Thonerde.
- IV. 2,289 Grm. Salz längere Zeit an der Luft getrocknet, verlieren bei 100° 0,133 oder 5,89 p. C. Wasser; der Rückstand, 2,156 Grm. verliert beim Glühen 0,299 und im Rückstande waren 0,111 Grm. Thonerde und 1,753 Grm. Molybdänsäure enthalten.

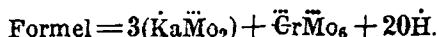
Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes.

In 100 Theilen:			
		Berechnet.	Gefunden.
			I.
2 Aeq. Am =	975,0	6,79	77,55 78,34
1 „ Al =	640,8	4,46	
12 „ Mo =	10502,4	73,09	
20 „ H =	2250,0	15,66	
	14368,2	100,00	

Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Salzes.

In 100 Theilen:			
Berechnet.		Gefunden.	
		III.	IV.
3 Aeq. Am =	975,0 7,62	Am + H 13,18	13,87
1 „ Al =	640,8 5,01	5,13	5,14
12 „ Mo =	10502,4 82,10		81,30
9 „ H =	675,0 5,27		
	12793,2 100,00		100,31

Molybdänsaures Kali-Chromoxyd.



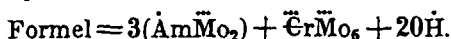
Dieses Salz bildet sich unter denselben Bedingungen, wie das Thonerdesalz, indem man Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Kali kocht.

Es bildet schön rosaroth gefärbte Tafeln, die an der Luft unveränderlich sind, beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Abkühlen krystallinisch mit grünröthlicher Farbe und ist dann sehr schwer löslich in Wasser und in Säuren. 100 Theile Salz verlangen bei $+17^\circ$ C. 3851 Th. Wasser zur Lösung. Fällt man die Lösung dieses Salzes mit einer Silberlösung, so erhält man einen weissen ins röthliche ziehenden amorphen Niederschlag, der neben Silberoxyd und Molybdänsäure noch Chromoxyd enthält. Beim Auswaschen mit Wasser zerlegt sich dieser Niederschlag, wie überhaupt die molybdänsauren Silberoxyde. Bei 100° verliert es 10 Aequivalente oder 7,27 p. C. Wasser.

Analysen:

- I. 0,854 Grm des an der Luft getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,734 oder 85,95 p. C. Rückstand, in welchem 0,0534 oder 6,25 p. C. Chromoxyd.
- II. 0,320 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 0,274 oder 85,63 p. C.
- III. 0,6365 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,5875 oder 92,30 p. C. und nach dem Glühen 0,5452 oder 85,64 p. C.

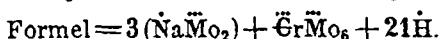
		In 100 Theilen:		
		Berechn.	Gefund.	
			I.	II. III.
3 Aeq. Ka	= 1766,7	11,41	85,46	6,25
1 „ Cr	= 957,8	6,19		
12 „ Mo	= 10502,4	67,86		
20 „ H	= 2250,0	14,54	14,05	14,37 14,36
		15476,9	100,00	

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Chromoxyd.

Die Darstellung dieses Salzes ist wie die des entsprechenden Thonerdesalzes. Es krystallisirt in kleinen quadratischen Tafeln mit rosarother Farbe. Beim Trocknen bei 100° verliert es 10 Aequivalente oder 7,66 p. C. Wasser; bei 120° gehen noch 2 Aeq. Wasser weg, im Ganzen verliert es somit bei 120° 12 Aeq. oder 9,19 p. C. Wasser. Nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Chromoxyd und Molybdänsäure nach.

Analyse. 1,1512 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben bei 100° 1,0617 oder 92,22 p. C. Rückstand, bei 120° 1,0432 oder 90,62 p. C. und nach dem Glühen 0,9082 oder 78,89 p. C., in welchen 0,078 oder 6,78 p. C. Chromoxyd.

		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
3 Aeq. Äm	= 975,0	6,64	
1 „ Cr	= 957,8	6,52	6,78
12 „ Mo	= 10502,4	71,52	72,11
20 „ H	= 2250,0	15,32	
		14685,2	100,00

Molybdänsaures Natron-Chromoxyd.

Dieses Salz wird durch Kochen von Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Natron erhalten. Es bildet mikroskopische vierseitige Prismen von lilla Farbe, die an der Luft leicht verwittern und dabei eine hellere Farbe annehmen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 100° verliert es 12 Aeq. oder 9,01 p. C. Wasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch mit dunkler lilla Farbe.

Analyse. 1,4015 Grm. Salz gaben nach dem Trocknen bei 100° 1,2784 Grm. oder 91,22 p. C. und nach dem Schmelzen 1,178 oder 84,05 p. C., in welchen 0,094 oder 6,71 p. C. Chromoxyd waren.

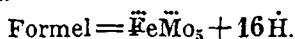
		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
3 Aeq. Na	= 1162,8	7,76	
1 „ Er	= 957,8	6,39	6,71
12 „ Mo	= 10502,4	70,09	
21 „ H	= 2362,5	15,76	15,88
		14985,5	100,00

Molybdänsaures Kali-Eisenoxyd und Ammoniumoxyd-Eisenoxyd.

Kocht man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit Eisenoxydhydrat, so löst sich nach und nach das Oxyd auf und färbt die Lösung orange, aus der man durch vorsichtiges Abdampfen zuerst unkrystallinische rothbraune Eisenoxyd-Verbindungen, die sich in Wasser leicht auflösen, erhält. Bei fernerm Abdampfen krystallisirt das Eisenoxydsalz heraus, doch stets verunreinigt durch basische Verbindungen. Mir ist es nicht gelungen, dieses Salz in solcher Quantität in reinem Zustande darzustellen, dass ich die Analyse desselben ausführen konnte; doch höchst wahrscheinlich hat es dieselbe Zusammensetzung, wie die früheren Salze, indem es dieselben mikroskopischen Krystalle von gelblich-weisser Farbe, wie jene Salze giebt.

An dieses Salz schliesst sich an das

Fünffach-molybdänsaure Eisenoxyd.



Durch das eigenthümliche Verhalten des dreifach-molybdänsauren Kali zu Manganoxydul bei Gegenwart von Chlor, das ich weiter unten näher beschreiben werde, veranlasst, untersuchte ich diese Erscheinungen bei Gegenwart von Eisenoxydul unter denselben Bedingungen.

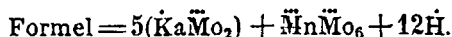
Versetzt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit schwefelsaurem Eisenoxydul, so tritt sehr schnell eine Reduction ein, indem das Eisenoxydul der Molybdänsäure Sauerstoff entzieht. Die Lösung färbt sich blau, braun und nach und nach hellbraun, ohne aber weiter einen Niederschlag zu erzeugen. Lässt man aber gleich

beim Zusatz der Eisenlösung einen Strom von Chlor durch die Lösung streichen, so bildet sich augenblicklich ein voluminöser unkrystallinischer Niederschlag, der durch Chlorgas nicht weiter verändert wird, während die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe annimmt. Dieser Niederschlag kann, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen an der Luft bildet er ein leichtes gelbes Pulver, das bei 100° 12 Aeq. oder 18,61 p. C. Wasser verliert. Nach stärkerem Erhitzen nimmt diese Verbindung unter Verlust seines ganzen Wassergehaltes eine gelblichgrüne Farbe an. Glüht man das Salz im Platintiegel, so schmilzt es unter theilweiser Verflüchtigung von Molybdänsäure. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergab sich aus folgender Analyse.

0,591 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,100 oder 18,81 p. C. Wasser. Nach starkem Erhitzen betrug der Rückstand 0,446 Grm., in welchem 0,082 Grm. Eisenoxyd waren.

		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq	$\ddot{\text{Fe}}$ = 10000,0	13,94	13,88
5 „	$\ddot{\text{Mo}}$ = 4376,0	60,98	61,59
16 „	$\ddot{\text{H}}$ = 1800,0	25,08	24,53
		7176,0	100,00

Molybdänsaures Kali-Manganoxyd.



Dieses Salz bildet sich unter denselben Bedingungen, wie die anderen Doppelsalze, indem man nämlich eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit Manganoxydhydrat kocht. Es färbt sich hier nach und nach die Lösung schön roth und aus der siedend heiss filtrirten Lösung sondern sich beim Erkalten rothe glänzende Krystalle ab, die man durch neue Krystallisationen reinigen kann.

Viel leichter als auf dem eben angegebenen Wege kann man dieses Salz durch die Einwirkung von Chlorgas auf molybdänsaures Kali bei Gegenwart von Manganoxydul erhalten und zwar in folgender Weise. Durch eine heisse

Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali*) lässt man einen Strom von Chlorgas streichen und fügt zur Lösung nach und nach kleine Quantitäten einer schwefelsauren Manganoxydullösung hinzu. So lange das Chlorgas durch das dreifach-molybdänsaure Kali auch geleitet werden mag, es tritt keine Veränderung ein; so wie man aber eine kleine Spur eines Manganoxydulsalzes hinzubringt, so nimmt die Lösung augenblicklich eine röthliche Farbe an. Hat man eine etwas grössere Quantität Manganoxydul hinzugegeben, so wird die Färbung tiefroth und nach einiger Zeit tritt die Abscheidung des neuen Salzes ein, während die Lösung eine tiefrothe Färbung behält. Nimmt die Lösung nach einem neuen Zusatz des Mangansalzes keine dunklere Farbe an, so unterbricht man das Einleiten des Chlors. Das neu gebildete Salz setzt sich sehr schnell zu Boden, so dass die überstehende Lösung abgegossen werden kann und man das Salz mit kaltem Wasser nur noch abzuspülen nöthig hat, um es in reinem Zustande zu erhalten. Aus der tiefroth gefärbten Lösung sondert sich während des vollständigen Erkaltsens noch eine neue Quantität des Salzes ab und zwar in grösseren Krystallen. Wenn man darauf die Lösung in gelinder Wärme concentrirt, so erhält man noch vom Salze. Die rückständige Lösung bleibt aber immer tiefroth gefärbt und enthält verschiedene andere Verbindungen, die ich bis jetzt nicht genauer verfolgt habe, indem sie der verwickelten Erscheinungen wegen, die sie darbieten, ein ganz besonderes Studium verlangen.

Dieses Manganoxysalz bildet orangerothe glänzende Rhomboëder, dessen Endkantenwinkel $= 107^{\circ}45'$ ist, wie ich mit Hülfe eines Reflexions-Goniometers bestimmt habe. In Wasser ist es schwer löslich, indem 100 Theile bei $+17^{\circ}$ 38426 Theile Wasser zur Lösung verlangen, in

*) Behandelt man eine alkalische Lösung von Molybdänsäure in Kali mit Chlorgas, so scheiden sich nach und nach Krystalle des Kalidoppelsalzes $3\text{KaMo}_3 + \text{KaMo}_3 + 16\text{H}$, das Svanberg und ich beschrieben haben, in reichlicher Menge aus. In einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali bringt Chlorgas keine Veränderung hervor.

kochendem Wasser viel leichter auflösbar, doch hierbei erleidet es eine theilweise Zerlegung, indem sich ein basisch-molybdänsaures Manganoxyd in braunen Flocken abscheidet. An der Luft verändert sich das Salz nicht, bei 100° verliert es 9 Aequivalente oder 5,22 p. C. Wasser; bei 160° gehen noch 2 Aeq. Wasser weg, so dass der ganze Verlust 11 Aeq. oder 6,38 p. C. Wasser beträgt, wobei die Farbe des Salzes nur eine etwas dunklere wird. Setzt man das Salz einer höheren Temperatur aus, so entweicht zuerst das letzte Aeq. Wasser und das Salz nimmt eine schwarze Farbe an. Steigert man jetzt die Hitze, so schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch mit braunröthlicher Farbe. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit einer salpetersauren Silberoxydlösung, so erhält man augenblicklich einen voluminösen fleischfarbenen Niederschlag, der rasch zu Boden sinkt. Will man ihn aber auf einem Filter sammeln und auswaschen, so zerlegt er sich und das Wasser geht milchig durch's Filter. Er verhält sich hier ebenso, wie das früher von Svanberg und mir beschriebene saure molybdänsaure Silberoxyd. Dieses Silbersalz enthält aber neben Molybdänsäure und Silberoxyd auch Manganoxyd, so dass man diese Fällung als das dem Kalisalze entsprechende Silberoxydsalz annehmen muss. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen ähnlichen Niederschlag, der in einem grossen Ueberschuss der Salzlösung auflöslich ist. In einem Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxydul ist er nicht löslich, wird aber dadurch verändert, indem er nach und nach sehr zusammensinkt, eine goldgelbe Farbe annimmt und aus kleinen krystallinischen Nadeln besteht. Diese Verwandlung geht noch rascher beim Kochen vor sich.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde durch folgende Analysen festgestellt:

I. 1,2448 Grm. Salz an der Luft getrocknet, verloren bei 100° 0,0696 Grm. oder 5,58 p. C. Wasser und nach gelindem Erhitzen, wobei das Salz eine schwarze Farbe annahm, blieben 1,1595 oder 93,11 p. C. nach. Dieser Rückstand wurde nun durch Kochen mit Wasser und Ammoniak zerlegt, wodurch 0,0601 Grm. $Mn\ddot{O}_2 = 0,0622$ oder

4,996 p. C. Manganoxyd erhalten wurden. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen und Glühen im Platintiegel 1,098 Grm. oder 88,21 p. C. Diese geschmolzene und krystallinisch erstarrte Masse löste sich vollständig in Ammoniak auf. Die Molybdänsäure wurde nun als Schwefelmolybdän durch Hydrothionammoniak und Salzsäure gefällt, nach geschehener Fällung Alles so lange auf der Sandkapelle erhitzt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden war, darauf das Schwefelmolybdän auf einem Filter gesammelt und mit heissem, Salzsäure haltigen Wasser ausgewaschen. Das ausgewaschene Schwefelmolybdän wurde noch feucht vom Filter in ein Becherglas genommen, in demselben mit Salpetersäure oxydirt und nach vollbrachter Oxydation, wobei sich Schwefel ausschied, abgedampft. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst, der sich nicht auflösende Schwefel durch Filtration getrennt und nun die Lösung in einem tarirten grossen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wurde vorsichtig auf einer Spirituslampe erhitzt, wobei sich Ammoniak, Wasser, Schwefelsäure und schweflige Säure entwickeln. Als Rückstand bleibt blaues Molybdänoxyd nach, das mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure und durch Erhitzen auf der Spirituslampe zu Molybdänsäure oxydirt und darauf gewogen wurde. Nach dieser Methode erhielt ich in diesem Versuch 0,900 oder 72,30 p. C. Molybdänsäure. Aus dem Filtrat vom Schwefelmolybdän wurde das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt und zwar 0,371 Grm. schwefelsaures Kali = 0,201 oder 16,15 p. C. Kali erhalten.

II. Salz von einer neuen Bereitung.

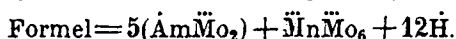
1,0745 Grm. Salz gaben nach dem Trocknen bei 100 bis 110° 1,014 oder 94,37 p. C. und nach dem Schmelzen 0,9953 oder 92,63 p. C. Rückstand. Diese Analyse wurde eben so wie die erste ausgeführt und gab 0,0539 $Mn\ddot{O}_3$ = 0,0558 oder 5,19 p. C. Manganoxyd; 0,791 oder 73,61 p. C. Molybdänsäure und 0,3202 schwefelsaures Kali = 0,1731 oder 16,11 p. C. Kali.

III. 2,1808 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100—120° 2,0410 oder 93,50 p. C. Rückstand.

IV. 0,702 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 110° 0,666 oder 94,87 p. C., bei 160° 0,6585 oder 93,80 p. C. und nach dem Schmelzen 0,652 oder 92,80 p. C. Rückstand.

		In 100 Theilen:			
		Berechn.	Gefund.		
				I.	II.
5 Aeq. Ka	= 2944,5	15,19	16,15	16,11	
1 „ Mn	= 089,4	5,10	5,00	5,19	
16 „ Mo	= 14103,2	72,75	72,30	73,61	
12 „ H	= 1350,0	6,96	6,89	6,56	7,20
		19387,1	100,00	102,34	101,47

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Manganoxyd.



Kocht man eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd mit Manganoxydhydrat, so bildet sich dieses Salz unter denselben Erscheinungen wie das Kalisalz, nur dass hier die Lösung des Oxyds rascher erfolgt. Dieses Salz ist isomorph mit dem Kalisalz und stimmt in allen Eigenschaften mit jenem überein. Es ist leichter löslich in Wasser, indem 100 Theile bei 17° 10172 Theile Wasser zur Lösung verlangen. An der Luft verändert es sich nicht. Bei 100° verliert es 9 Aeq. oder 4,60 p. C. Wasser, bei 160° 11 Aeq. oder 6,85 p. C. Wasser.

Analyse. 0,5325 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100—110° 0,5040 oder 94,65 p. C., bei 160° 0,4970 oder 93,34 p. C. Rückstand und nach dem Glühen 0,4475, in welchem 0,025 MnMo = 0,0258 Mn = 4,85 p. C. enthalten waren.

		In 100 Theilen:			
		Berechn.	Gefund.		
5 Aeq. Am	= 1604,0	8,99	15,96	= $\text{Am} + \text{H}$.	
1 „ Mn	= 989,4	5,47	4,85		
16 „ Mo	= 14103,2	78,07			
12 „ H	= 1350,0	7,47			
		18067,6	100,00		

Beim Kochen des molybdänsauren Ammoniumoxyds mit Manganoxydhydrat ist das Hauptprodukt die Bildung obigen Salzes, ausserdem erzeugen sich aber noch verschiedene andere manganhaltige Salze und Doppelsalze, die ich nicht weiter verfolgt habe und hier nur einige Bemerkungen über dieselben mittheilen will.

Wenn man nach der Bildung des rothen Salzes das Ungelöste versucht auszuwaschen, so löst sich der Rückstand, so wie keine anderen Salze mehr vorhanden sind, mit tiefbrauner Farbe in Wasser auf. Diese Lösung giebt nach dem Abdampfen im Wasserbade eine dunkelbraunschwarze, glänzende, unkrystallinische Masse, die im Wasser leicht löslich ist, woraus sie durch andere Salze, wie zum Beispiel durch Chlorammonium, in Flocken wieder niedergeschlagen wird. Durch Ammoniak wird die Verbindung zerlegt, indem sich Manganoxyd absondert und molybdänsaures Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt. Eine Analyse einer solchen bei 100° getrockneten Masse führte zur Annahme, dass sie als *basisch-molybdänsaures Manganoxyd* zu betrachten ist. Ich fand nämlich, dass 0,311 Grm. bei 100° getrocknet beim Glühen 0,046 Grm. verloren und im Rückstande waren 0,192 Grm. Manganoxyd enthalten. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
2 Aeq.	Mn = 1978,8	59,89	61,77
1 „	Mo = 875,2	26,49	23,43
4 „	H = 450,0	13,62	14,80
		3304,0	100,00 100,00

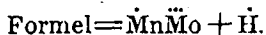
Diese Verbindung bildet sich auch bei der Zersetzung der beiden Manganoxyd-Doppelsalze durch Kochen mit Wasser, indem sie sich hierbei in braunen Flocken ausscheidet.

Bleibt diese Verbindung als unlöslich und unkrystallinisch bei der Bildung des rothen Salzes nach, so finden sich in der Lösung noch andere krystallinische Salze. Dampft man die Lösung des molybdänsauren Ammoniumoxyds, aus der das rothe Salz herauskrystallisirt war und die eine hellbraune Farbe hat, weiter ab, am besten an

der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisirt zuerst das gewöhnliche Ammoniaksalz heraus. Wird die Lösung concentrirter, so sondert sich ein gelblich-weisses Salz in deutlichen Krystallen ab, das sich, wenn man es mit Wasser behandelt, in dreifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd und in ein gelbes, schwer lösliches Salz zerlegt. Zugleich mit diesem Salze bilden sich, aber nur in sehr geringer Quantität im Vergleich zu den anderen Salzen, dunkelschwarze octaëdrische Krystalle, die einen starken Glanz besitzen und ohne Veränderung in Wasser löslich sind. Welche Bedingungen zur Erhaltung dieser Salze gerade erforderlich sind, kann ich nicht angeben, da ich auch verschiedene andere Salze beim Abdampfen der Mutterlauge vom rothen Salze erhielt.

Das dreifach-molybdänsaure Natron verhält sich eben so zu Manganoxyd, und giebt mit demselben gelbrothe Krystalle, die im Wasser sehr leicht löslich sind. Näher habe ich dieses Salz nicht untersucht.

Molybdänsaures Manganoxydul.



Dieses Salz erhielt ich bei der Behandlung von kohlen-saurem Manganoxydul mit dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron. Es bildet ein weisses schweres Pulver, das sich, unter dem Mikroskope betrachtet, als prismatische Tafeln zu erkennen giebt. Bei der Luft und beim Trocknen bei 100° verliert es das eine Aequivalent Wasser nicht; dieses entweicht erst bei höherer Temperatur, wobei das Salz eine hellbräunliche Farbe annimmt. Wenn das kohlen-saure Manganoxydul manganoxydhaltig ist; so erhält man dieses Salz von dunklerer Farbe und findet dann in der Analyse auch einen grösseren Gehalt von Manganoxydul, als die Theorie verlangt. Das Salz ist sehr schwer in kochendem Wasser löslich.

Analyse:

- I. 0,8595 Grm. Salz an der Luft getrocknet gaben nach dem Erhitzen 0,791 und hierin waren 0,523 Grm. Molybdänsäure und 0,270 Grm. Manganoxydul.

II. 0,838 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,771 Rückstand.

Berechnung:

	Berechn.	In 100 Theilen:	
		I.	II.
1 Aeq. Mn = 444,7	31,05	31,41	
1 „ Mo = 875,2	61,10	60,85	
1 „ H = 112,5	7,85	7,97	7,67
	1432,4	100,00	100,23

Kocht man dieses Salz längere Zeit mit einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron, so erhält man in der Auflösung ein Manganoxydul-Doppelsalz, das nach dem Abdampfen herauskrystallisirt. Diese Verbindungen habe ich aber weiter nicht verfolgt.

Zweifach-molybdänsaures Quecksilberoxydul.

Formel = HgM_2 .

Fällt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so erhält man einen gelblich-weissen flockigen Niederschlag. In der Lösung findet sich aber immer sowohl Quecksilberoxydul, als auch Molybdänsäure, so dass in diesem Fall die Fällung der Molybdänsäure sehr unvollständig erfolgt. Sammelt man augenblicklich den Niederschlag auf einem Filter, so geht er beim Waschen mit Wasser milchig durch das Filter und sinkt etwas zusammen. Unterbricht man das Auswaschen, wenn ein Tropfen des Filtrats beim Abdampfen und starken Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt, so hat man auf dem Filter das zweifach-molybdänsaure Quecksilberoxydul. Setzt man das Auswaschen noch ununterbrochen fort, so nimmt der Niederschlag nach und nach eine schöne goldgelbe Farbe an und besteht aus kleinen mikroskopischen Nadeln, die das neutrale molybdänsaure Quecksilberoxydul bilden. Rascher geht diese Umwandlung vor sich, wenn man nach der Fällung des dreifach-molybdänsauren Kali durch die Quecksilberlösung das Ganze längere Zeit kocht oder auch sich selbst überlässt.

Das zweifach-molybdänsaure Quecksilberoxydul ist ein wasserfreier unkrystallinischer, gelblich - weisser Niederschlag, der sich beim starken Glühen in Molybdänsäure, Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Hiernach wurde auch die Analyse ausgeführt.

1,353 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen im Platintiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und nach der Oxydation des rückständigen Oxydes 0,536 Grm. oder 39.63 p. C. Molybdänsäure.

		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq.	Hg = 2600,0	59,76	
2 „	Mo = 1750,4	40,24	39,63
		4350,4	100,00

Basisch-molybdänsaures Kupferoxyd.



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine kochende Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer concentrirten Lösung des molybdänsauren Ammoniumoxydsalzes = $(\text{AmMo}_3 + \text{AmMo}_2 + 3\text{H})$, wobei sich rasch ein grünes schweres unkrystallinisches Pulver ausscheidet. Diesen Niederschlag muss man gleich auf einem Filter sammeln, denn sonst wird er durch andere basische Verbindungen verunreinigt. Das Filtrat giebt beim Eindampfen zuerst noch von diesem Salze, doch schon mit einem anderen vermischt, das eine hellere Farbe hat. Beim ferneren Eindampfen scheidet sich ein Doppelsalz aus, das weiter unten beschrieben wird.

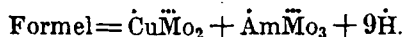
Dieses Salz enthält nach dem Trocknen an der Luft 5 Aeq. Wasser, von welchem es bei 100° 3 Aeq. oder 6,52 p. C. verliert, ohne aber dabei die Farbe zu verändern. Bei höherer Temperatur verliert es die beiden letzten Aequivalente Wasser, wobei die Farbe in eine dunkelbraunrothe übergeht. Uebergiesst man das wasserfreie Salz mit Wasser, so nimmt es nach und nach dieses wieder auf.

Analysen.

- I. 1,163 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,077 Grm. oder 6,62 p. C. Wasser und beim Glühen noch 0,048 oder 10,75 p. C.
- II. 0,801 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,036 oder 4,49 p. C. Wasser und gaben 0,3264 oder 40,75 p. C. Kupferoxyd.
- III. 1,034 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,451 oder 43,62 p. C. Cu und 0,5796 oder 56,06 p. C. Molybdänsäure. Zur Bestimmung der Molybdänsäure wurde das Salz mit einer gewogenen Quantität von wasserfreiem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen und aus dem Verlust von Kohlensäure die Quantität der Molybdänsäure berechnet, unter der Annahme, dass sich beim Schmelzen neutrales molybdänsaures Natron bildet.

		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
		I.	III.
4 Aeq. Cu = 1986,4	38,39		38,88
3 „ Mo = 2625,6	50,74		49,96
5 „ H = 562,5	10,87	10,75	
	<hr/> 5174,5	<hr/> 100,00	

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Kupferoxyd.



Dieses Salz bildet sich, wie ich so eben gesagt habe, beim Abdampfen des Filtrats vom vorhergehenden Salze, doch ist es hier fast immer durch ein saures molybdänsaures Ammoniumoxyd verunreinigt, von welchem es durch Auflösen in kochendem Wasser getrennt werden kann. Am leichtesten erhält man dieses Salz, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschuss von molybdänsaurem Kupferoxyd in der Kälte versetzt. Es scheidet sich hierbei ziemlich schnell ein weissblaues krystallinisches Salz ab, das unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Rhomben besteht. In kaltem Wasser

ist es schwer löslich, in kochendem löst es sich ohne Zersetzung auf und kann beim Abdampfen ohne Veränderung wieder erhalten werden. Das lufttrockne Salz enthält 9 Aeq. Wasser, von welchen es bei 100° 4 Aeq. oder 7,25 p. C. und bei 130° noch 4 Aeq. Wasser verliert, im Ganzen 8 Aeq. oder 14,49 p. C. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen entweichen Ammoniak und Wasser, und es bleibt eine gelbliche Masse zurück, die beim heftigen Glühen schmilzt, wobei Spuren von Molybdänsäure entweichen.

Analysen:

I. 0,7855 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0598 oder 7,613 p. C. Wasser, bei 130° 0,1200 Grm. oder 15,287 p. C. Wasser. Nach dem Glühen blieben 0,612 oder 77,91 p. C. als Rückstand, in welchem 0,060 oder 7,64 p. C. Kupferoxyd enthalten waren.

II. 0,5604 Grm. Salz von einer anderen Bereitung verloren beim Glühen 0,121 oder 21,59 p. C.

		In 100 Theilen:			
		Berechn.	Gefund.		
				I.	II.
1 Aeq.	Cu =	496,6	7,99	7,64	
5 „	Mo =	4376,0	70,46		
1 „	Am =	325,0	5,23	22,09	21,59
9 „	H =	1012,5	16,32		
		<hr/> 6210,1	<hr/> 100,00		