

292. Hermann Grossmann und Hans Krämer:
 Ueber die Einwirkung organischer Säuren auf die Leitfähigkeit
 der gelben Molybdänsäure.

(Eingegangen am 7. Mai 1903.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen von Salzen der Molybdän-Oxal-, -Aepfel-, -Wein- und -Citronen-Säure, die zu dem Zwecke unter-
 nommen wurden, die Constitution, besonders der Salze der optisch
 activen Säuren aufzuklären, und die demnächst an anderer Stelle ver-
 öffentlicht werden sollen, haben wir auch das Verhalten der Lösung
 der gelben Molybdänsäure, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gegen einige organische Säuren
 geprüft. Inzwischen haben A. Rosenheim und Berthelm ¹⁾ vor
 Kurzem in einer sehr interessanten Arbeit »Ueber die Hydrate der
 Molybdänsäure und einige ihrer Verbindungen« einige Angaben über
 denselben Gegenstand gemacht. Dies veranlasst uns, unsere Versuche,
 die bereits August 1902 abgeschlossen waren, zu veröffentlichen.

Bei der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit des gelben
 Dihydrats haben wir die Ostwald'schen Einheiten zu Grunde gelegt,
 während Rosenheim und Berthelm von einer Säure ausgingen, die
 $\frac{1}{16,56}$ Molekül im Liter enthielt. Die Leitfähigkeit wurde nach
 Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon gemessen. Die Ein-
 heiten sind die von Kohlrausch und Holborn angegebenen. Die
 Leitfähigkeit des Wassers, deren absoluter Werth $k = 1.5 - 2 \cdot 10^{-6}$
 betrug, ist in sämmtlichen Bestimmungen in Abzug gebracht worden.

In der folgenden Tabelle bezeichnet v die molekulare Verdünnung
 in Litern, μ die molekulare Leitfähigkeit, $100 k$ die Ostwald'sche
 Constante für die Stärke der Säure.

Tabelle I. Molekulare Leitfähigkeit von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t = 25^\circ$).

v	μ	$100 k$
16	95.8	0.401
32	129.5	0.406
64	147.5	0.281
128	155.6	0.160
256	160.6	0.087
512	163.6	0.046
1024	169.0	0.026

Die beiden Anfangswerte sprechen für die Existenz einer mittel-
 starken Säure, die jedoch bei fortschreitender Verdünnung, wahrschein-
 lich in Folge von Zusammentritt mehrerer Moleküle zu einer hoch-
 molekularen Säure, an Stärke abnimmt, wie der ganz ausserordentlich
 starke Rückgang der Constante beweist. Einige Beobachtungen von
 Rosenheim und Berthelm scheinen für die Existenz einer Octo-
 molybdänsäure, $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25}$, zu sprechen. Auch die Thatsache, dass

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 427 [1903].

die Molybdänsäure, wie die Borsäure, Curcumapapier bräunt, macht es wahrscheinlich, dass die Molybdänsäure zu den schwächeren Säuren gehört, wie ja auch ihre ausgesprochene Tendenz, Complexe zu bilden, beweist.

Wir haben hierauf das Leitvermögen von Mischungen der Molybdänsäure mit den folgenden Säuren festgestellt. Es wurde immer die Leitfähigkeit der einzelnen Säure, sodann die der gemischten Lösung gemessen. Es war nach früheren Versuchen¹⁾ zu erwarten, dass Bernsteinsäure nicht, wohl aber Monooxy- und Dioxy-Bernsteinsäure Tendenz zur Complexbildung zeigen würden. Dies ist in der That der Fall, wie Tabelle II, IIIa—c, IVa—e zeigen.

Tabelle II. Bernsteinsäure.

v	Molekulare Leitfähigkeit der			Summe der Reihe I u. I
	I Molybdänsäure	II Bernsteinsäure	III d. gemischt. Lösung	
32	129.5	17.2	126.4	146.7
94	147.5	24.2	146.5	171.7
128	155.6	33.7	158.7	189.3
256	160.6	46.6	170.6	207.2
512	163.6	63.4	183.2	227.0
1024	169.0	87.4	202.9	256.4

Es ist also hier, wie in dem von Rosenheim und Bertheim studirten Fall der Essigsäure, die Leitfähigkeit der gemischten Lösung geringer als die Summe der Leitfähigkeiten der Componenten. Es liegt hier ebenso Dissociationsrückgang der Bernsteinsäure und keine Complexbildung vor.

Molybdänsäure und Aepfelsäure wurden in drei verschiedenen molekularen Verhältnissen gemessen. Die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit wurde für beide Säuren ausgeführt.

Tabelle IIIa.

$2\frac{1}{2}$ Mol. $C_4H_6O_5$ + 1 Mol.
 $MoO_3 \cdot 2H_2O$.

v	Molekulare Leitfähigkeit der	
	I Molybdän- säure	II Aepfel- säure
32	—	196.1
64	392.2	213.5
128	427.0	230.1
256	460.2	249.4
512	498.8	271.4
1024	542.8	304.7
2048	609.4	—

Tabelle IIIb.

$1\frac{1}{2}$ Mol. $C_4H_6O_5$ + 1 Mol. $MoO_3 \cdot 2H_2O$.

v	Molekulare Leitfähigkeit der			Summe d. Reihen I u. II
	I Molybdän- säure	II Aepfel- säure	III gemischt. Lösung	
32	129.5	40.3	277.7	169.8
64	147.5	56.1	308.2	203.6
128	155.6	76.3	335.0	231.9
256	160.6	102.6	357.6	262.8
512	163.6	136.1	382.9	299.7
1024	169.0	176.8	409.6	345.8
—	—	—	—	—

¹⁾ Rosenheim, Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 361.

Tabelle IIIc. 1 Mol. $C_4H_6O_5 + 2$ Mol. $MoO_3 \cdot 2H_2O$.

v	Molekulare Leitfähigkeit der	
	I	II
	Molybdänsäure	Äpfelsäure
32	214.4	—
64	239.2	428.8
128	260.6	478.4
256	277.8	521.4
512	290.3	555.6
1024	308.8	580.6
2048	—	617.6

Äpfelsäure und Molybdänsäure vereinigen sich demnach zu ausgezeichnet leitenden, complexen Säuren. Die starke Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zusatz des zweiten Moleküls Molybdänsäure spricht für die Existenz einer Dimolybdänäpfelsäure, deren Salze in Lösung sich durch ausserordentlich starkes Drehungsvermögen auszeichnen¹⁾. Eine Stütze erhält diese Ansicht durch die Isolirung der analogen Dimolybdänoxalsäure²⁾.

Mono- und Di-Molybdänäpfelsäure erleiden bei der Verdünnung hydrolytischen Zerfall, denn die Steigerung der Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Verdünnung ab (IIIb). Aehnliche Verhältnisse zeigt die Weinsäure.

Tabelle IVa.

2 Mol. $C_4H_6O_6 + 1$ Mol.
 $MoO_3 \cdot 2H_2O$.

v	Molekulare Leitfähigkeit der	
	I	II
	Molybdän-säure	Wein-säure
32	—	245.3
64	490.6	261.6
128	523.2	279.2
256	558.4	297.2
512	594.4	317.7
1024	635.4	348.5
2048	697.0	—

Tabelle IVb.

1 Mol. $C_4H_6O_6 + 1$ Mol. $MoO_3 \cdot 2H_2O$.

v	Molekulare Leitfähigkeit der					
	I	II	III	Summe d. Reihen		
	Molybdän-säure	Wein-säure	gemischt. Lösung	I u. II		
32	129.5	62.5	306.7	192.0		
64	147.5	84.6	336.6	231.9		
128	155.5	113.8	366.6	269.3		
256	160.6	150.3	392.4	310.9		
512	163.6	196.2	414.6	359.8		
1024	169.0	247.9	438.9	416.9		
2048	—	—	—	—		

1) Itzig, diese Berichte 34, 2391—2401 [1901].

2) Rosenheim und Berthelm, l. c., S. 436.

Tabelle IVc.			Tabelle IVd.	
1 Mol. $C_4H_6O_6 + 2$ Mol. $MoO_3 \cdot 2H_2O$.			1 Mol. $C_4H_6O_6 + 3$ Mol. $MoO_3 \cdot 2H_2O$.	
v	Molekulare Leitfähigkeit der		v	Molekulare Leitfähigkeit
	I	II		der
	Molybdänsäure	Weinsäure		Weinsäure
32	209.3	—	64	468.9
64	239.3	418.6	128	563.4
128	265.3	479.8	256	643.3
256	283.9	530.0	512	700.4
512	299.4	567.8	1024	739.7
1024	318.6	598.8	2048	772.1
2048	—	637.2	—	—

Tabelle IVe. 1 Mol. $C_4H_6O_6 + 4$ Mol. $MoO_3 \cdot 2H_2O$.
Molekulare Leitfähigkeit der

v	Weinsäure
80	574.8
160	694.8
320	789.6
640	854.4
1280	896.8
2560	935.6.

Die Tabellen IVa—c zeigen ein durchaus gleichartiges Verhalten der Molybdänsäure gegen Monoxy- und Dioxy-Bernsteinsäure. Hierdurch erhält die Ansicht, die den Ersatz von Hydroxylwasserstoff durch den Rest der Molybdänsäure ablehnt¹⁾ und die Anlagerung am Carboxyl annimmt, eine weitere Bestätigung. Steigerung der Leitfähigkeit in Folge von Complexbildung und enorme Steigerung des Drehungsvermögens gehen hier in beiden Fällen Hand in Hand. Auch hier nimmt die Hydrolyse mit steigender Verdünnung zu.

Auch die Citronensäure vereinigt sich mit der Molybdänsäure zu einer stark leitenden Verbindung.

Tabelle V. Citronensäure.				
v	Molekulare Leitfähigkeit der			Summe d. Reihen
	I	II	III	
	Molybdänsäure	Citronensäure	gemischt. Lösung	I u. II
32	129.5	56.3	324.8	185.8
64	147.5	76.8	359.1	224.3
128	155.6	103.4	399.7	259.0
256	160.6	137.1	451.1	297.7
512	163.6	178.2	510.2	341.8
1024	169.0	224.6	572.3	393.6

¹⁾ Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 707 [1900]; s. a. Klason und Köhler, diese Berichte 34, 3946 [1901].

Dagegen zeigt die Oxalsäure, obgleich hier die Existenz einer complexen Säure sicher nachgewiesen ist, keine Erhöhung der Leitfähigkeit. Bestimmte Schlüsse lassen sich aus diesen Messungen, wie auch Rosenheim und Bertheim mit Recht hervorheben, noch nicht ziehen. Bei der Messung der freien Oxalsäure machte sich der Einfluss des Platinschwarzes der Elektroden sehr störend geltend. Um genaue Werthe zu erhalten, wurden die Verdünnungen deshalb nicht im Widerstandsgefäß, sondern in besonderen Maasskölbchen hergestellt. Durch kurzes Eintauchen der Elektroden und ständiges Rühren während der Ablesung wurde dann die Leitfähigkeit bestimmt. Ob die Einwirkung des Platinschwarzes nur auf Oxydationserscheinungen beruht, oder ob es sich hier um Absorption¹⁾ handelt, konnte nicht entschieden werden.

Tabelle VI. Oxalsäure.

v	Molekulare Leitfähigkeit der			Summe d.
	I Molybdänsäure	II Oxalsäure	III gemischt. Lösung	Reihen I. u. II
32	129.5	286.0	364.3	415.5
64	147.5	321.8	381.0	468.3
128	155.6	351.1	408.3	506.7
256	160.6	369.6	449.0	530.2
512	163.6	389.0	504.6	552.6
1024	169.0	404.6	567.5	573.6

Die von uns erhaltenen Resultate stimmen, soweit es sich um dieselben Beobachtungen handelt, mit den Messungen von Rosenheim und Bertheim gut überein.

Eine eingehende Discussion der gewonnenen Resultate, besonders hinsichtlich der Constitution der complexen Säuren, deren Existenz die Leitfähigkeitsbestimmungen höchst wahrscheinlich machen, kann erst auf Grund der Messungen an den Salzen, die wir in nächster Zeit veröffentlichen werden, gegeben werden.

Münster i. W. Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ Kellner, Wiedem. Ann. 57, 979 [1896].