Über das Atomgewicht des Molybdäns.

Von

KARL SEUBERT und WILLIAM POLLARD.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Vor kurzem haben wir über Versuche zur acidimetrischen Bestimmung der Molybdänsäure berichtet,¹ aus denen hervorging, daß sich diese Säure bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator durch ätzende Alkalien mit großer Schärfe titrieren läßt. Diese Thatsache legte den Gedanken nahe, das acidimetrische Äquivalent des reinen Molybdänsäureanhydrids und damit auch das Atomgewicht des Molybdäns auf neuem Wege zu bestimmen.

Es ist zwar das Atomgewicht dieses Elementes schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen,² doch fallen die aus ihnen abgeleiteten Atomgewichtswerte nicht so nahe zusammen, daß eine Kontrolle derselben mittels einer neuen, von den früheren unabhängigen Methode überflüssig erschiene.

Die erste Angabe über das Atomgewicht des Molybdäns stammt von BERZELIUS³ aus dem Jahre 1818. Durch Überführen von Bleinitrat in Bleimolybdat fand er das Verhältnis $\text{Mo}:\text{H}=95.21:1$.⁴ Abgesehen davon, daß diese Zahl möglicherweise nur das Ergebnis eines einzigen Versuches darstellt, leidet auch die gewählte Methode unter dem Ubelstand, daß die Beziehung auf Sauerstoff und Wasserstoff hier nur durch Vermittelung mehrerer anderer Elemente möglich ist.

Ganz unbrauchbar ist das Ergebnis eines Versuches von HEINR. ROSE von 1837,⁵ in welchem Chlor und Molybdän im Molybdän-aeichlorid als Chlorsilber, bezw. Molybdändisulfid bestimmt wurden. Als Atomgewicht ergibt sich, je nach der einen oder anderen Be-

¹ Diese Zeitschr. 8, 296.

² Vergl. LOTHAR MEYER und K. SEUBERT, *Die Atomgewichte der Elemente*, Leipzig 1883. S. 226—227.

³ *Schweiggers Journ.* 22, 51; *Pogg. Ann.* 8, 25; *Lehrb.* 3, 1208.

⁴ Sämtliche Berechnungen sind auf die Werte $\text{H}=1$, $\text{O}=15.96$ basiert.

⁵ *Pogg. Ann.* 40, 400.

stimmung, $\text{Mo}=99.4$ oder 93.0 . ROSE hat übrigens sein Verfahren selbst als Verlusten unterworfen bezeichnet und zunächst nicht zu dem gedachten Zwecke ausgeführt.

SVANBERG und STRUVE versuchten 1848¹ eine Reihe von Methoden, deren Ergebnisse jedoch sämtlich mehr oder weniger unrichtig ausfielen und innerhalb sehr weiter Grenzen (88.8 und 101.6) schwankten. Die beiden extremen Werte wurden von ihnen selbst beanstandet, die übrigen liegen zwischen 91.2 und 94.7 und sind also nach heutiger Anschauung erheblich zu niedrig.

Das gleiche gilt von Versuchen BERLINS 1850,² durch Abrauchen des Ammoniummolybdats $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Salpetersäure und Wägung des hinterbleibenden Molybdäntrioxydes zum Ziele zu gelangen. Als Mittelwert ergab sich $\text{Mo}=91.98$.

Die eigentlich als nächstliegend erscheinende Methode der Reduktion von Molybdänsäure-Anhydrid zu Metall wandte zuerst DUMAS 1859³ an. Im Mittel von sechs Versuchen erhielt er $\text{Mo}=95.65$.

Das gleiche Verfahren gebrauchte 1868 DEBRAY⁴ und fand $\text{Mo}=95.3$. Eine zweite Versuchsreihe, in welcher Molybdäntrioxyd in Silbermolybdat übergeführt wurde, ergab $\text{Mo}=95.78$. 1873 führten P. LIECHT und B. KEMPE⁵ gelegentlich einer Untersuchung über die Chloride des Molybdäns eine Anzahl sorgfältiger analytischer Bestimmungen aus, deren Ergebnisse von LOTHAR MEYER⁶ zu einer Berechnung des Atomgewichtes des Molybdäns benutzt wurden. Aus den zahlreichen, aus den verschiedenen Beziehungen abgeleiteten Werten ergibt sich als Mittel $\text{Mo}=95.93$ (Min. 95.60 ; Max. 96.23).

Einige Jahre nachher (1877) fand RAMMELSBERG⁷ durch Reduktion der Molybdänsäure die etwas höhere Zahl 96.18 .

Als wahrscheinlichster Wert wurde daher 1883 von LOTHAR MEYER und SEUBERT $\text{Mo}=95.9$ angenommen, während CLARKE sich für die etwas niedrigere Zahl 95.76 entschied. In neuester Zeit (1893) erschien eine Untersuchung über das Atomgewicht des Mo-

¹ *Öfvers. Ak. Förh.* (1848). *Journ. prakt. Chem.* **44**, 301 u. ff. *Lieb. Ann.* **68**, 209.

² *Journ. prakt. Chem.* **49**, 446. *Lieb. Ann.* **76**, 273.

³ *Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 142. *Lieb. Ann.* **113**, 32.

⁴ *Compt. rend.* **66**, 732.

⁵ *Lieb. Ann.* **169**, 344—359.

⁶ Ebendasselbst, S. 360.

⁷ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1776. *Berl. Akad. Ber.* (1877) 573.

lybdäns von EDGAR SMITH und PHIL. MAAS,¹ welche einen neuen Weg zur Bestimmung desselben einschlägt, nämlich die Einwirkung von Salzsäuregas auf Natriummolybdat in der Wärme.

Die Molybdänsäure verflüchtigt sich hierbei in Form ihrer Salzsäureverbindung unter Zurücklassung von Natriumchlorid, entsprechend der Gleichung:

Das zurückbleibende Natriumchlorid wurde gewogen und aus der Beziehung $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 2\text{NaCl}$ das Atomgewicht im Mittel von zehn Versuchen zu $\text{Mo} = 96.087$ (bezogen auf $\text{O} = 16$ und den luftleeren Raum) gefunden (Min. 96.031; Max. 96.130). Für $\text{O} = 15.96$ ergibt dies $\text{Mo} = 95.847$. Zur Kontrolle wurde in einigen Versuchen das Chlor des Chlornatriums in Chlorsilber übergeführt; die Beziehung $2\text{Ag} : \text{Na}_2\text{MoO}_4$ ergab ebenfalls $\text{Mo} = 96.10$ (bezw. 95.86). Wenn hierin auch ein Beweis liegt, daß das zurückbleibende Chlornatrium wirklich rein war, so ist doch immer noch die Möglichkeit vorhanden, daß das angewandte Molybdat einen kleinen Überschuß an Molybdänsäure, also Polymolybdat, oder etwas Wasser enthielt, in welchem Falle das Atomgewicht des Molybdäns etwas zu hoch ausfallen mußte. Aus den nachstehend mitzuteilenden Versuchen ergibt sich in der That eine etwas niedrigere Zahl, doch ist die Abweichung so gering, daß sie eben noch in die Fehlergrenze der betr. Versuche fällt.

Was besonders für die Anwendung der acidimetrischen Methode sprach, war die Möglichkeit, von dem Molybdäntrioxyd auszugehen. Diese Verbindung eignet sich vermöge ihrer Flüchtigkeit in höherer Temperatur, welche eine Befreiung sowohl von feuerbeständigen, als auch von leicht flüchtigen Beimengungen gestattet, sowie durch ihre Beständigkeit an der Luft in hervorragender Weise für die Atomgewichtsbestimmung. Überdies war im vorliegenden Falle eine Kontrolle des titrimetrischen Verfahrens durch die Reduktionsmethode gegeben.

Für die Berechnung des Atomgewichtes aus der Acidität der Molybdänsäure bot sich folgender einfache Weg:

$$\begin{aligned} a \text{ MoO}_3 &= b \text{ Alkali,} \\ b \text{ Alkali} &= c \text{ Salzsäure} = d \text{ Chlorsilber,} \end{aligned}$$

¹ Diese Zeitschr. 5, 280.

woraus $a \text{ MoO}_3 = d \text{ Chlorsilber,}$
und da $\text{MoO}_3 = 2\text{NaOH} = 2\text{HCl} = 2\text{AgCl,}$
d Chlorsilber: $a \text{ MoO}_3 = 2\text{AgCl} : x,$

woraus sich das Molekulargewicht der Verbindung MoO_3 und aus der Differenz $\text{MoO}_3 - \text{O}_3$ das Atomgewicht des Molybdäns ableitet.

Experimenteller Teil.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich in Wirklichkeit etwas schwieriger, als vorstehender Arbeitsplan erwarten läßt. Der Grund hierfür liegt darin, daß als Indikator nur Phenolphthalein verwendbar ist, dieses aber, wie bekannt, durch Alkalibikarbonate nicht beeinflusst wird. Es mußte also ein Kohlensäuregehalt der Lauge einen Fehler in die Bestimmung hineinragen. Derselbe war um so mehr zu beachten, als die Schwerlöslichkeit des Molybdäntrioxydes seine Auflösung in einem Überschuß von Lauge und die Zurücktitrierung des letzteren erforderlich machte, bei welcher Operation eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft unvermeidlich erschien.

Diese Fehlerquelle liefs sich jedoch durch Übersättigen der alkalischen Lösung mit einer Säure, Wegkochen der Kohlensäure und Zurücktitrieren mit einem kohlensäurefreien Alkali vermeiden. Doch waren auch hier manche Schwierigkeiten zu überwinden.

Zunächst zeigte sich, daß weder gewöhnliche Glasgefäße, noch solche aus Jenenser Glas anwendbar waren, denn beide gaben beim längeren Kochen, wie es zur Austreibung der Kohlensäure erforderlich erschien, an die saure Flüssigkeit merkbare Mengen von Alkali ab, so daß die mit Phenolphthalein versetzte, durch Säurezusatz entfärbte Lösung sich nach einiger Zeit immer wieder rötete. Es wurden deshalb die Operationen nur in Platingefäßen ausgeführt.

Ein anderer Übelstand war die selbst in großer Verdünnung merkbare Flüchtigkeit der Salzsäure. Auch wenn auf etwa 200 ccm Wasser nur wenige Kubikcentimeter der verdünnten Säure zugefügt wurden, war nach halbstündigem Kochen ein Verlust an Säure deutlich nachweisbar. Es mußte daher zum Übersättigen des Alkaliüberschusses verdünnte Schwefelsäure verwendet werden, deren Wirkungswert mit der Lauge und damit auch mit der Salzsäure titrimetrisch verglichen werden konnte.

Zum Zurücktitrieren des Überschusses an Schwefelsäure endlich diente als kohlensäurefreie Lauge klares Kalkwasser.

Erforderlich waren somit von titrierten Lösungen:

Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge, Kalkwasser.

Bereitung der titrierten Lösungen.

a. Salzsäure.

Die Salzsäure wurde durch Einleiten von Salzsäuregas (aus reinem Chlornatrium und reiner Schwefelsäure entwickelt und mit reiner Salzsäure gewaschen) in destilliertes Wasser, das sich in einem großen Kolben aus Jenenser¹ Glas befand, dargestellt und in dem gleichen Gefäße aufbewahrt. Dasselbe war mit Heberröhren und Hahn versehen, so daß die Säure im Falle des Bedarfs abgehebert werden konnte. Die hierbei in den Kolben eintretende Luft mußte zur Reinigung ein U-Rohr mit Wasser passieren.

Die Gehaltsermittlung der Salzsäure geschah auf gewichtsanalytischem Wege durch Wägung als Chlorsilber und zwar in fünf Versuchen, von denen No. 1 und 2 vor Beginn der eigentlichen Atomgewichtsbestimmungen, No. 3 und 4 im Verlaufe derselben und No. 5 nach deren Beendigung ausgeführt wurden. Es wurde hierdurch zugleich festgestellt, daß keine merkbare Änderung im Chlorgehalte der Lösung im Verlaufe der Versuchsperiode eingetreten war. Zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob auch sämtliches Chlor als Salzsäure vorhanden war, oder ob nicht durch Alkali aus dem Glase Chloride gebildet waren, die sich bei den acidimetrischen Bestimmungen natürlich indifferent verhalten mußten, wurden 100 ccm der Salzsäure in eine Platinschale zur Trockne verdampft. Es hinterblieb kein sichtbarer Rückstand und das zum Ausspülen der Schale benützte Wasser zeigte mit Silbernitrat keine Reaktion auf Chlor. Da sich ferner keine Schwefelsäure nachweisen ließ, konnte die Salzsäurelösung für den vorliegenden Zweck als rein gelten.

Die Resultate der Gewichtsanalysen sind nachstehende:

¹ Von der Firma Schott und Genossen. Vor dem Gebrauche wurden die betr. Gefäße längere Zeit mit verdünnter Säure gefüllt stehen gelassen, um etwa vorhandenes säurelösliches Alkali zu entfernen.

No.	Salzsäure g	Chlorsilber g	100 g Salzsäure entsprechen g Chlorsilber
1	63.101	4.5832	7.2633
2	62.818	4.5630	7.2638
3	60.493	4.3955	7.2661
4	60.759	4.4142	7.2651
5	61.463	4.4650	7.2645
			Mittel 7.2646.

Die Abwägung der Salzsäure geschah in RIPPERSchen Wägebüretten (von FRANZ MÜLLER in Bonn); nach Entnahme der ungefähr gewünschten Menge wurde zurückgewogen.

b. Natronlauge.

Dieselbe wurde in üblicher Weise aus reiner Soda und gebranntem Marmor im Silberkessel bereitet, und zwar wurde so lange gekocht, bis eine abfiltrierte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gab. Nach dem Absitzen wurde in einen großen Kolben aus Jenerser Glas dekantiert und dieser mit Heberrohr und Hahn versehen. Die eintretende Luft mußte zur Befreiung von Kohlensäure einen Turm mit Ätzkalistücken und ein U-Rohr mit Natronkalk passieren. Beim Vergleichen der Lauge mit der Salzsäure diente als Indikator Helianthin, da ein geringer Gehalt derselben an Karbonat¹ die direkte Anwendung von Phenolphthalein ausschloß, ein Wegkochen der Kohlensäure durch einen Überschuß an Salzsäure aber wegen der Gefahr einer Verflüchtigung an letzterer nicht ratsam erschien.

Die Titrierung geschah in einer blanken Platinschale, die später auch zu den eigentlichen Atomgewichtsbestimmungen benutzt wurde und den Umschlag der Farbe sowohl bei Helianthin, als bei Phenolphthalein mit der gleichen Sicherheit zu erkennen erlaubte, wie in Glasgefäßen.

Hier wie auch später wurde stets ein blinder Versuch mit gleichen Mengen Indikator und reinem Wasser ausgeführt und die in diesem zum Eintritt der Farbenänderung erforderte Menge

¹ Dasselbe bildet sich beim Absitzenlassen des Schlammes von Calciumkarbonat in der Lauge durch einen teilweisen Rückgang des Prozesses.

Säure, bezw. Alkali bei dem eigentlichen Versuche in Abzug gebracht.

Die nachstehende kleine Tabelle giebt das Ergebnis der Vergleichung der Lauge mit der Salzsäure. No. 1 und 2 wurden vor Beginn der Atomgewichtsbestimmungen, No. 3 nach dem Versuche No. 5 derselben, No. 4 nach Beendigung der ganzen Reihe bestimmt. Auch hier zeigt sich keine nennenswerte Änderung in der Stärke der Lösung. Die Wägung der Lauge geschah gleichfalls in der Gewichtsbürette.

No.	Natronlauge g	Salzsäure g	100 g Salzsäure entsprechen g Natronlauge
1	32.010	53.695	59.615
2	33.205	55.698	59.616
3	51.615	86.578	59.617
4	50.264	84.315	59.615
Mittel			59.616.

c. Schwefelsäure.

Reine konz. Schwefelsäure wurde entsprechend verdünnt und ihr acidimetrischer Wirkungswert gegen die Lauge, auf den es hier lediglich ankam, in doppelter Weise bestimmt, nämlich sowohl direkt mit Helianthin als Indikator, als auch indirekt durch Restmethode mit Phenolphthalein. In letzterem Falle wurde eine abgewogene Menge Lauge in der Platinschale mit dem Indikator und einem geringen Überschufs an Säure versetzt, 10 Minuten lang in der bedeckten Schale zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten der Säureüberschufs mit einem für jeden Versuch unmittelbar vorher nachher mit der Säure verglichenen Kalkwasser zurücktitriert.

Die Resultate der Vergleichung der Schwefelsäure mit der Lauge sind unten zusammengestellt; der Schwefelsäureüberschufs ist bei den Versuchen mit Phenolphthalein der Kürze halber schon in Abzug gebracht.

No. 1 bis No. 4 wurden vor, No. 5 und 6 nach Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen ermittelt; bei No. 1, 2 und 5 diente Helianthin (H.), bei No. 3, 4 und 6 Phenolphthalein (Ph.) als Indikator.

No.	Natronlauge g	Schwefelsäure g	100 g Schwefelsäure entsprechen g Natronlauge
1	6.0187	53.108 (H.)	11.333
2	7.7560	68.459 (H.)	11.329
3	5.2160	46.173 (Ph.)	11.297
4	7.7955	68.916 (Ph.)	11.312
5	4.9695	43.909 (H.)	11.318
6	6.7464	59.499 (Ph.)	11.339

Mittel 11.321.

d. Kalkwasser

wurde durch Ablöschen von gebranntem Marmor und Behandlung des pulverförmigen Kalkhydrats mit reinem Wasser dargestellt, wobei die ersten, möglicherweise alkalihaltigen Auszüge verworfen wurden. Die klare Lösung wurde in einem Kolben aus Jenenser Glas aufbewahrt, der in bekannter Weise durch ein Heberrohr mit einer MOHRschen, in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Bürette in Verbindung gesetzt war. Kolben und Bürette waren gegen den Zutritt von Kohlensäure aus der Luft durch Natronkalkröhren geschützt.

e. Destilliertes Wasser.

Es sei hier hervorgehoben, daß ausschließlich reines, durch wiederholte Destillation unter Anwendung eines Kühlrohres aus Platin gereinigtes Wasser zur Verwendung kam. Wo die Abwesenheit von Kohlensäure erforderlich war, wurde über Kalkmilch destilliert und bei allen Titrierversuchen die Indifferenz des Wassers gegen die Indikatoren noch besonders geprüft.

Die Ausführung der acidimetrischen Atomgewichtsbestimmungen.

Das zu diesen und den weiter unten beschriebenen Reduktionsversuchen verwendete Molybdäntrioxyd wurde in folgender Weise dargestellt.¹

„Reine Molybdänsäure“ des Drogenhandels (von MERCK in Darmstadt bezogen) wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium zur Trockne verdampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit Wasser unter Zu-

¹ Vergl. ROSCOE und SCHORLEMMER, *Lehrb.* (2. Aufl.) 2, 616.

satz von Ammoniak aufgenommen, filtriert, mäßig eingedampft und zur Krystallisation zur Seite gestellt.

Die nach einigen Stunden erhaltenen Krystalle von Ammonmolybdat wurden noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert, sodann gelöst, mit einem Überschufs von Salpetersäure versetzt und unter jeweiligem Zusatz von etwas Wasser dreimal zur Trockne abgedampft. Die abgeschiedene Molybdänsäure wurde thunlichst mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, in einer grossen Platinschale über freier Flamme stark erhitzt und endlich in einem sehr grossen Platintiegel (etwa 200 ccm Inhalt), durch dessen Deckel ein Platinrohr einmündete, im Sauerstoffstrome sublimiert. Der Sauerstoff wurde einer ELKANSchen Birne entnommen und zur grösseren Sicherheit noch durch Trocknröhren mit Kalihydrat und Chlorcalcium geleitet.

Um auch Material von einer anderen Darstellung zu benutzen, wurde (ebenfalls von MERCK in Darmstadt) ein Präparat von „Acidum molybdänicum sublimatum“ bezogen; dasselbe bestand aus prächtigen breiten Nadeln und Blättchen, löste sich jedoch, wie sich später herausstellte, nicht völlig klar in Natronlauge, sondern hinterliess einen sehr geringen Rückstand. Derselbe, vorwiegend aus Thonerde und Kieselsäure mit etwas Eisen bestehend, rührt vermutlich von einer Sublimation in Porzellangefässen her, eine Fehlerquelle, auf die schon DEBRAY¹ hingewiesen hat. Es wurde daher diese Probe vor der Verwendung noch durch ein- bis zweimalige Sublimation im Sauerstoffstrom in Plattingefässen gereinigt.

Die Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen geschah in folgender Weise:

Die zu den einzelnen Versuchen zu verwendende Menge Molybdäntrioxyd wurde auf einer kleinen Handwage annähernd abgewogen, in ein mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Wägegöläschen gebracht und nach halbstündigem Erhitzen im Luftbade auf 110° und Abkühlung im Exsiccator auf der analytischen Wage das Gesamtgewicht bestimmt. Nach Entleeren der Molybdänsäure in eine geräumige Platinschale wurde das Gläschen zurückgewogen; die Differenz ergab die für den betr. Versuch angewandte Menge an Säure. Es wurde nun aus einer Gewichtsbürette ein geringer Überschufs an Natronlauge in die Schale gebracht und dieselbe mit einer zweiten, grösseren Platinschale bedeckt. Nachdem durch Er-

¹ *Compt. rend.* 66, 733.

hitzen auf dem Wasserbade die Auflösung der Säure bewirkt war, wurde abgekühlt, mit 2 ccm einer Auflösung von Phenolphthaleïn (1 g : 1000 ccm) versetzt, aus einer zweiten Wägebürette die titrierte Schwefelsäure in geringem Überschufs zugefügt und zur Austreibung der Kohlensäure 10 Minuten über freier Flamme im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde der äußere Boden der oberen Schale abgespült und nun aus der in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Bürette Kalkwasser bis zur rötlichen Färbung zugegeben. Damit gleichlaufend war die Einstellung des Kalkwassers gegen die Schwefelsäure, sowie die blinden Versuche ausgeführt worden, so dafs die betr. Korrekturen sofort angebracht werden konnten.

Es wurden in dieser Weise zwölf acidimetrische Versuche ausgeführt, von denen jedoch einer verworfen werden mußte, bei welchem sich die Molybdänsäure nicht völlig in der Natronlauge löste, die übrigen elf sind ohne Auswahl aufgenommen.

Die betr. Versuchsdaten finden sich nachstehend zusammengestellt.

No.	g MoO ₃	g Natronlauge	g Schwefelsäure	ccm Kalkwasser	g Schwefelsäure	ccm Kalkwasser
1	3.6002	63.248	41.374	5.14	3.580	7.36
2	3.5925	61.024	25.918	11.67	5.356	11.03
3	3.7311	64.966	39.907	9.82	3.803	8.00
4	3.8668	66.948	38.653	11.26	4.995	10.18
5	3.9361	68.046	39.472	13.96	9.229	19.02
6	3.8986	70.684	66.716	10.75	6.583	13.55
7	3.9630	70.536	60.476	19.70	5.804	11.85
8	3.9554	67.403	38.393	29.24	7.887	16.18
9	3.9147	64.989	17.354	18.04	4.590	9.52
10	3.8543	65.193	24.872	11.41	9.498	19.73
11	3.9367	67.873	34.379	7.09	7.209	14.93

Die Berechnung geschah nun in folgender Weise: Zunächst wurde für jeden Versuch die verbrauchte Menge Kalkwasser auf Schwefelsäure umgerechnet, und zwar unter Zugrundlegung der in den beiden letzten Spalten angegebenen Beziehung beider. Der so ermittelte Überschufs an Schwefelsäure wurde von der zugefügten Menge derselben in Abzug gebracht und diese auf Grund des ermittelten Verhältnisses

$$100 \text{ g Schwefelsäure} = 11.321 \text{ g Natronlauge}$$

auf Lauge umgerechnet und dieses Gewicht von dem Gesamtgewicht der Lauge in Abzug gebracht. Der Rest der Natronlauge ist durch Molybdänsäure gesättigt und aus der Beziehung

$$100 \text{ g Salzsäure} = 59.616 \text{ g Natronlauge}$$

läßt sich leicht die der angewendeten Molybdänsäure äquivalente Menge Salzsäure berechnen. Da andererseits ermittelt wurde, daß

$$100 \text{ g Salzsäure} = 7.2646 \text{ g Chlorsilber},$$

so läßt sich hieraus die Beziehung des Molybdäntrioxydes auf Chlorsilber gewinnen und, da $\text{AgCl}:\text{O} = 8.9615:1$,¹ auch die Umrechnung auf den Sauerstoff als Einheit und von diesem auf den Wasserstoff durchführen.

Als Beispiel sei hier nur die Berechnung des Versuches No. 5 wiedergegeben.

Angewandte Substanz	3.9361 g,
Natronlauge	68.046 g,
Schwefelsäure	39.472 g,
Kalkwasser	13.96 ccm.

9.229 g Schwefelsäure brauchten zur Sättigung 19.02 ccm Kalkwasser, folglich entsprechen die zur Zurücktitrierung der überschüssigen Schwefelsäure erfordernden 13.96 ccm nach der Proportion

$$9.229 : 19.02 = x : 13.96$$

$x = 6.774$ g Schwefelsäure. Es bleiben also nur $39.472 - 6.774 = 32.698$ g Schwefelsäure übrig, die zur Sättigung des Überschusses an Natronlauge verbraucht wurden. Diese entsprechen nach dem Ansatz

$$100 : 11.321 = 32.698 : x$$

$x = 3.702$ g Natronlauge.

Der Rest an Natronlauge aber, also $68.046 - 3.702 = 64.344$ g, ist durch Molybdänsäure neutralisiert worden.

Nun entsprechen diese 64.344 g Natronlauge, wie sich aus der Proportion

$$59.616 : 100 = 64.344 : x$$

$x = 107.931$ g Salzsäure, und aus der weiteren

$$100 : 7.2646 = 107.931 : y,$$

$y = 7.8407$ g ergibt, 7.8407 g Chlorsilber. Damit ist die Beziehung gegeben:

¹ Da $\text{Ag}:\text{O} = 6.7456:1$ und $\text{Cl}:\text{O} = 2.2159:1$. (LOTHAR MEYER und K. SEUBERT a. a. O. Atomgewichtstafel, S. 244—245.)

$$\begin{array}{rcl}
 \text{MoO}_3 : 2\text{AgCl} & = & 3.9361 : 7.8407 \\
 & = & 1.00401 : 2 \\
 \text{und da} \quad \text{AgCl} : \text{O} & = & 8.9615 : 1 \\
 \text{MoO}_3 : \text{O} & = & 8.9975 : 1 \\
 \text{Mo} : \text{O} & = & 5.9975 : 1 \\
 \hline
 \text{und wenn} \quad \text{O} : \text{H} & = & 15.96 : 1 \\
 \text{Mo} : \text{H} & = & 95.720 : 1 \\
 \hline
 \end{array}$$

Die Ergebnisse der in dieser Weise durchgeführten Berechnung der einzelnen Versuche, die sich logarithmisch natürlich weit einfacher gestaltet, enthält nachstehende Tabelle:

No.	g MoO ₃	g AgCl	MoO ₃ : AgCl	Atomgewicht des Molybdäns
1	3.6002	7.1709	1.00411	95.734
2	3.5925	7.1569	1.00393	95.708
3	3.7311	7.4304	1.00427	95.757 Max.
4	3.8668	7.7011	1.00422	95.749
5	3.9361	7.8407	1.00401	95.720
6	3.8986	7.7649	1.00415	95.740
7	3.9630	7.8941	1.00404	95.723
8	3.9554	7.8806	1.00383	95.694
9	3.9147	7.7999	1.00378	95.686 Min.
10	3.8543	7.6767	1.00415	95.740
11	3.9367	7.8437	1.00379	95.688
42.2494		84.1599	Mittel = 95.722.	

Hieraus ergibt sich:

$$\begin{array}{rcl}
 (\text{s. G.}) \text{ MoO}_3 : 2\text{AgCl} & = & 42.2494 : 84.1599 [11] \\
 & = & 1.00403 : 2 \quad \begin{array}{l} \text{Min. 1.00378} \\ \text{Max. 1.00427} \end{array} \\
 \hline
 \text{Mo} : \text{O} & = & 5.9976 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. 5.9954} \\ \text{Max. 5.9998} \end{array} \\
 \hline
 \text{Mo} : \text{H} & = & 95.722 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. 95.686} \\ \text{Max. 95.757.} \end{array}
 \end{array}$$

Zur Reduktion von scheinbarem auf wirkliches Gewicht wurde das Gesamtgewicht der Molybdänsäure und das des Silberchlorids auf Wägung im leeren Raum umgerechnet.¹

¹ Vergl. LOTHAR MEYER und K. SEUBERT, *Atomgewichte*, S. 8 u. ff.
Z. anorg. Chem. VIII.

Hierbei kamen folgende Daten zur Anwendung:

Temperatur 20°.
 Barometerstand 735 mm.
 Dichte des Molybdäntrioxydes 4.39.¹
 Dichte des Silberchlorids 5.55.¹

Es verliert unter diesen Bedingungen, da 1 ccm Luft von 20° und 735 mm Druck 1.17 mg wiegt,

$$\text{je 1 g} = \frac{1}{4.39} \text{ ccm MoO}_3 \text{ 0.266 mg,}$$

$$\text{je 1 g} = \frac{1}{5.55} \text{ ccm AgCl 0.213 mg}$$

an Gewicht.

Somit beträgt das wirkliche Gewicht des Molybdäntrioxyds

$$\begin{aligned} &42.2494 + (42.2494 \times 0.000266) = \\ &42.2494 + 0.0112 \text{ oder } \underline{42.2606 \text{ g MoO}_3.} \end{aligned}$$

Für das Chlorsilber berechnet sich analog:

$$\begin{aligned} &84.1599 + (84.1599 \times 0.000213) = \\ &84.1599 + 0.0179 \text{ oder } \underline{84.1778 \text{ g.}} \end{aligned}$$

Es ist dann

$$\begin{aligned} (\text{w. G.}) \text{ MoO}_3 : 2\text{AgCl} &= 42.2606 : 84.1778 \\ &= 1.00408 : 2 \\ \text{Mo} : \text{O} &= 5.9981 : 1 \\ \hline \text{Mo} : \text{H} &= 95.729 : 1. \end{aligned}$$

Der Betrag der Korrektur fällt somit noch in die Grenzen der Versuchsfehler, auch entfernt sich der so erhaltene Wert nicht nennenswert von dem aus den Wägungen in Luft berechneten.

Bestimmung des Atomgewichtes durch Reduktion des Molybdäntrioxydes.

Als sehr willkommene Kontrolle bot sich die Bestimmung des Atomgewichtes durch Reduktion der Molybdänsäure zu Metall, unter Verwendung von Material der gleichen Darstellungen, wie das bei den acidimetrischen Versuchen benutzte. Diese Methode hat den Vorzug außerordentlicher Einfachheit in Ausführung und Berechnung, da sie die gesuchte Beziehung zum Sauerstoff unmittelbar ergibt; sie gewährt freilich, wie alle Analysen von Körpern mit

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN, *Tabellen*, S. 136 und 140.

nur zwei Bestandteilen, namentlich wenn nur einer derselben bestimmt wird, keine Gewähr der normalen Zusammensetzung der Substanz, ist aber hier als Kontrolle eines von ihr ganz unabhängigen Verfahrens von Wert.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, daß die im Platinschiffchen abgewogene Substanz zunächst in einem böhmischen Glasrohre im Wasserstoffstrome gelinde, dann stärker erhitzt wurde, bis die Reduktion zu Molybdändioxyd eingetreten war, worauf die Umwandlung in Metall im Platinrohre bei möglichst hoher Temperatur geschah.

Der Wasserstoff wurde aus arsenfreiem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt und durch alkalische Bleilösung, Chromsäurelösung, Silberlösung, Kaliumpermanganat, Kalihydrat und reine Schwefelsäure gereinigt, bezw. getrocknet.

Das erste Erhitzen im Glasrohre mußte äußerst vorsichtig geleitet werden, um die Verflüchtigung von Molybdänsäure zu verhüten. Ein minimaler bläulicher Anflug gerade über dem Schiffchen war gleichwohl bei den meisten Versuchen wahrzunehmen,¹ obschon das Anheizen so vorsichtig geschah, daß erst nach 6—8 Stunden Rotglut erreicht war. Zur Verhinderung des Festbackens am Rohre oder seiner Legierung mit aus dem Glase reduziertem Silicium stand das Schiffchen auf einem Platinblech.

Nach beendeter Überführung in das blaue Dioxyd wurde die Substanz im Schiffchen in ein Platinrohr geschoben und dort im Wasserstoffstrome etwa 1 Stunde über zwei MÜENCKESchen Brennern, schließlicb aber 1 Stunde über zwei kräftigen Gebläseflammen zur hellen Gelbglut erhitzt.

Der hierzu benutzte Apparat war der gleiche, der bei der Atomgewichtsbestimmung des Osmiums² zum Verflüchtigen des Kaliumchlorids gedient hatte, doch waren an den kleinen, zum Kühlhalten der Stopfen dienenden LIEBIGschen Kühlern die zur Zu- und Ableitung des Wassers dienenden Glasröhren nicht durch die Korke geschoben, sondern in den Kühlmantel eingeschmolzen.

Nach vollständigem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde das Schiffchen herausgezogen und in dem auch zu Beginn des Versuches benutzten Wägegläschen gewogen.

¹ Zwei Versuche, in welchen er erheblicher war, wurden verworfen.

² KARL SEUBERT, *Lieb. Ann.* 261, 257.

Die Resultate der ausgeführten fünf Versuche sind nachstehend wiedergegeben:

No.	g MoO ₃	g Mo	Verlust = O ₃	Atomgewicht des Molybdäns	
				O = 1	H = 1
1	1.8033	1.2021	0.6012	5.9985	95.736 Min.
2	1.7345	1.1564	0.5781	6.0010	95.777
3	3.9413	2.6275	1.3138	5.9997	95.756
4	1.5241	1.0160	0.5081	5.9988	95.741
5	4.0533	2.7027	1.3506	6.0033	95.813 Max.
	13.0565	8.7047	4.3518		

Hiernach verhält sich:

$$\begin{aligned}
 (\text{s. G.}) \quad \text{MoO}_3 : \text{O}_3 &= 13.0565 : 4.3518 \quad [5] \\
 \text{Mo} : \text{O}_3 &= 8.7047 : 4.3518 \\
 \text{Mo} : \text{O} &= 6.0007 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. } 5.9985 \\ \text{Max. } 6.0033 \end{array} \\
 \text{Mo} : \text{H} &= 95.772 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. } 95.736 \\ \text{Max. } 95.813. \end{array}
 \end{aligned}$$

Die Reduktion auf den leeren Raum¹ ergibt, wenn die Dichte des Molybdäns = 8.6, jene der Molybdänsäure = 4.39 gesetzt wird,² für eine mittlere Temperatur von 20° und einen Barometerstand von 735 mm als wahres Gewicht der Säure

$$\begin{aligned}
 13.0565 + (13.0565 \times 0.000266) &= \\
 13.0565 + 0.0035 &= 13.0600 \text{ g.}
 \end{aligned}$$

Für das Molybdän berechnet sich

$$\begin{aligned}
 8.7047 + (8.7047 \times 0.000138) &= \\
 8.7047 + 0.0012 &= 8.7059 \text{ g.}
 \end{aligned}$$

Der wirkliche Glühverlust beträgt somit

$$13.0600 - 8.7059 = 4.3541 \text{ g.}$$

Es ist also

$$\begin{aligned}
 (\text{w. G.}) \quad \text{Mo} : 3\text{O} &= 8.7059 : 4.3541 \quad [5] \\
 \text{Mo} : \text{O} &= 5.9984 : 1 \\
 \text{Mo} : \text{H} &= 95.735 : 1.
 \end{aligned}$$

Wie man sieht, fällt hier der Einfluß der Korrektion auf Wägung im leeren Raum an die untere Grenze der Versuchsfehler.

¹ Vergl. Lothar Meyer und K. Seubert, *Atomgewichte*, S. 8 u. ff.

² Landolt und Börnstein, *Tabellen*, S. 118 und 136.

Übersicht des Ergebnisses.

Es hat sich also das Atomgewicht des Molybdäns ergeben (bezogen auf den Wasserstoff als Einheit):

1. Auf acidimetrischem Wege aus dem Molybdäntrioxyd

$$\text{Mo} = 95.729.$$

2. Durch Reduktion des Molybdäntrioxydes zu Metall

$$\text{Mo} = 95.735.$$

Die nach den beiden, gegenseitig unabhängigen Methoden gewonnenen Resultate stimmen sehr befriedigend mit einander überein und es liegt darin namentlich auch eine Gewähr, daß in dem in der Ausführung etwas weitläufigen und überdies indirekten Verfahren der Titrierung nennenswerte einmalige oder konstante Versuchsfehler nicht enthalten sind.

Das gewählte Versuchsmaterial, das Molybdäntrioxyd, bietet, wie schon erwähnt, wohl von allen Molybdänverbindungen die höchste Wahrscheinlichkeit der Reinheit, da es durch Sublimation in der Glühhitze sowohl von allen leichtflüchtigen, als auch den feuerbeständigen Beimengungen leicht zu befreien ist. Es kommen in dieser Hinsicht hauptsächlich Feuchtigkeit, Ammoniumverbindungen, sowie Wolframsäure in Betracht. Ein Gehalt an ersteren müßte bei den Reduktionsversuchen das Atomgewicht zu niedrig finden lassen, während Wolfram es erhöhen würde; möglicherweise könnte Kompensation beider Fehlerquellen eintreten. Ein Gehalt an Feuchtigkeit würde dagegen bei den acidimetrischen Versuchen das Atomgewicht zu hoch ergeben haben, es müßten also in diesem Falle die titrimetrischen Werte höher sein als die durch Reduktion gefundenen, während das Gegenteil der Fall ist.

Bei Anwesenheit von Wolframsäure würde die letztgenannte Methode gleichfalls höhere Zahlen ergeben, ein Gehalt an Ammonsalzen aber in beiden Fällen die Resultate erniedrigen. Spricht schon die gute Übereinstimmung der beiden Mittelwerte gegen die Anwesenheit von fremden Beimengungen, so wird dieselbe durch die Art der Reinigung der verwendeten Molybdänsäure nahezu ausgeschlossen.

Die Versuche mittels Reduktion der Säure zu Metall zeigen unter sich nicht den Grad von Übereinstimmung, der bei der Einfachheit der Methode eigentlich zu erwarten wäre. Auch die Verschiedenheit der Resultate, zu denen verschiedene Forscher auf diesem Wege gekommen sind, kann befremden.

Es kommen aber hier noch zwei weitere Fehlerquellen vornehmlich in Betracht, die sich in entgegengesetztem Sinne äußern müssen. Einmal die Thatsache, daß bei der Reduktion der Säure zunächst zu Dioxyd fast unvermeidlich eine geringe Menge verflüchtigt wird, die sich als dunkler Hauch im Rohre zeigt.

DEBRAY,¹ der diesen Umstand gleichfalls erwähnt, suchte ihn dadurch auszugleichen, daß er den Anflug im Rohre mit Salpetersäure und Ammoniak behandelte und das Gewicht desselben (in nicht näher angegebener Weise) bestimmte.

In vorstehenden Untersuchungen wurde auf dieses Auskunftsmittel verzichtet, da es fraglich erschien, ob die Unsicherheit dieser Korrektur nicht größer sei, als der zu verbessernde Fehler; es konnte dies um so eher geschehen, als die Versuche, in welchen keine Sublimation stattgefunden hatte (No. 2 und 4), keine höhere Zahl ergaben als die übrigen.

Eine andere Fehlerquelle aber ist geeignet, die Ergebnisse der Atomgewichtsbestimmung zu hoch ausfallen zu lassen: es ist dies die Schwierigkeit einer vollständigen Reduktion der Molybdänsäure zu Metall. Wenn SVANBERG und STRUVE² angeben, daß die Reduktion nicht vollständig sei, so gilt dies für die hier angewandte hohe Temperatur wohl kaum mehr; eher dürfte das reduzierte Molybdän an der Luft nicht ganz unveränderlich sein, wenigstens nimmt die zuerst fast zinkweiße Farbe des Metalls nach kurzer Zeit einen leichten Stich ins graue an. Man gewinnt den Eindruck, daß das Gewicht des Molybdäns und damit sein Atomgewicht bei diesen Versuchen eher etwas zu hoch als zu niedrig gefunden wird. Dafür spricht auch der Umstand, daß mit der größten Menge Substanz auch die höchste Zahl erhalten wurde. Bei den relativ geringen Mengen, mit welchen diese Versuche ausgeführt werden mußten, da bei größeren Massen die Gefahr der Verflüchtigung, sowie der unvollständigen Reduktion erheblich zunimmt, macht eine kleine Differenz im Gewicht sich schon sehr fühlbar. So würde eine Gewichtsabnahme von weiteren 0.6 mg in Versuch No. 5 das Ergebnis auf die Mittelzahl erniedrigt haben.

Die hier erhaltenen Mittelwerte

$$\text{Mo} = 95.73 \text{ und } 95.77,$$

oder auf Vakuum reduziert

$$\text{Mo} = 95.73 \text{ und } 95.74,$$

kommen den Ergebnissen früherer Bestimmungen zum Teil sehr nahe.

¹ *Compt. rend.* 66, 734.

² *Journ. prakt. Chem.* 44, 301.

So fanden

DUMAS:	(MoO ₃ : Mo)	95.65
DEBRAY:	(Synthese des Ag ₂ MoO ₄)	95.78
LIECHTI und KEMPE:	(MoS ₂ : 2AgCl)	95.73
„ „	(MoCl ₅ : MoS ₂)	95.79
SMITH und MAAS:	(Na ₂ MoO ₄ : 2NaCl)	95.85
„ „	(Na ₂ MoO ₄ : 2AgCl)	95.86
SEUBERT und POLLARD:	(MoO ₃ : 2AgCl)	95.73
„ „	(MoO ₃ : Mo)	95.74

Das Mittel aller dieser Zahlen ist 95.77; es kann wohl, der Unsicherheit in der zweiten Dezimale Rechnung tragend, statt dessen

$$\text{Mo} = 95.8$$

gesetzt werden, welche Zahl zugleich das Mittel aus den Ergebnissen der beiden neuesten Arbeiten über dieses Atomgewicht darstellt.

Jedenfalls dürfen wir annehmen, daß das Atomgewicht des Molybdäns auf etwa 0.1 Einheiten vom Atomgewicht des Wasserstoffes oder auf $\frac{1}{10}\%$ seines Wertes genau ermittelt ist, und somit den besser bestimmten stöchiometrischen Konstanten sich anreihet. Erhöhte Sicherheit erhält dieser Wert aber dadurch, daß er nach so verschiedenen, von einander unabhängigen Methoden gewonnen wurde.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1895.