

führen H. Wiley Thomas und Edgar F. Smith *) in der Lösung des Sulfats, in der alkalischen Lösung des citronensauren Salzes, oder in der Lösung des letzteren bei Gegenwart von freier Citronensäure aus. Die Verfasser wandten eine in 10 cc 0,03—0,04 g Wismuth und sehr wenig freie Schwefelsäure enthaltende Wismuthsulfatlösung an und brachten dieselbe in einen kleinen Platintiegel, der von einem starken, mit dem negativen Pol verbundenen Kupferdraht umgeben war. In den Tiegel tauchte ein mit dem positiven Pol verbundener Platindraht. Die Erzeugung des Stromes erfolgte durch eine dreizellige Kaliumbichromatbatterie und die Einwirkung dauerte 3 Stunden. Nach der Unterbrechung des Stromes wurde die Flüssigkeit rasch aus dem Tiegel entfernt und das Wismuth, welches sich vollständig und compact abgeschieden hatte, nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet und gewogen. Bei Anwendung eines grösseren Flüssigkeitsvolumens, etwa 100 cc mit einem Gehalt an Wismuth von 0,03—0,04 g, brachten die Verfasser die Wismuthsulfatlösung in ein Becherglas, in welches der mit dem negativen Pol verbundene Platintiegel eingesenkt wurde, während der mit dem positiven Pol verbundene Platindraht bis unter den Tiegel geführt war. Der Strom wurde nach 5 Stunden unterbrochen; nach dieser Zeit hatte sich an der Aussenseite des Tiegels das Wismuth vollständig compact abgeschieden.

Dieselben günstigen Erfolge, wie mit Wismuthsulfatlösungen, erzielten die Verfasser mit Lösungen von citronensaurem Wismuthoxyd, die entweder mit Natronlauge oder mit Citronensäure versetzt waren.

Erwärmen beschleunigt die Fällung des Wismuths nicht. Nur in vereinzelt Fällen bei schwachem Strome zeigten sich Abscheidungen von Superoxyd, die jedoch immer vor Unterbrechung des Stromes wieder verschwanden.

Zur Bestimmung des Molybdäns. Otto Freiherr von der Pfordten **) hat die verschiedenen gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns einer vergleichenden Prüfung unterworfen und die maassanalytische Bestimmungsmethode des Molybdäns mittelst übermangansauren Kalis zu einer gebrauchsfähigen umgestaltet.

*) American chemical Journal 5, 114; von den Verfassern eingesandt.

**) Inaugural-Dissertation. Vorgelegt der philosoph. Facultät der Universität München. Giessen 1883. Vom Verfasser eingesandt. — Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin 15, 1925.

I. Gewichtsanalytische Methoden.

Zu den Analysen benutzte der Verfasser als Substanz das gewöhnliche molybdänsäure Ammon von der Formel $3\text{NH}_4\text{O}$, $7\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$, welches er durch Umkrystallisiren gereinigt hatte.

a. Reduction der Molybdänsäure zu Metall.

C. Rammelsberg*) hat zuerst an Stelle der von H. Rose**) vorgeschlagenen Reduction der Molybdänsäure zu Oxyd (MoO_2) empfohlen, dieselbe mehrere Stunden in einem Platinrohre unter Durchleiten von Wasserstoff zu erhitzen und so zu Metall zu reduciren.

Auf ähnliche Weise führte H. Debray***) seine Atomgewichtsbestimmungen des Molybdäns aus und machte auf die Fehlerquelle aufmerksam, dass bei starkem Glühen die Molybdänsäure mitunter sublimirt, ehe der Wasserstoff reducirend eingewirkt hat. Er schlägt daher vor, die Molybdänsäure durch Glühen in einem Tiegel unter Zuleiten von Wasserstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe überzuführen, diese erst in die Röhre einzufüllen und darin völlig zu Metall zu reduciren.

Von der Pfordten hat nun unter Vermeidung des Platinrohres die Methode wesentlich einfacher gestaltet.

Nach seinen Versuchen kann man die Reduction im Wasserstoffstrome unter Erhitzen mit einem guten Gasgebläse auch in einem Tiegel mit durchbohrtem Deckel in verhältnissmässig kurzer Zeit bewirken. Der Verfasser benutzte einen Platintiegel nebst Platindeckel, weil darin die Reduction etwas rascher von Statten geht; doch kann man auch einen Rose'schen Tiegel oder wenigstens einen Deckel von Porzellan verwenden.

Liegt zur Analyse molybdänsaures Ammon vor, so muss man dasselbe zunächst einige Stunden im Tiegel in ein auf 170°C . erwärmtes Luftbad bringen; man vermeidet hierdurch vollkommen das Spritzen beim nachherigen Erhitzen. Diese Temperatur von 170°C . ist jedoch ziemlich genau einzuhalten, da es scheint, dass beim Erhitzen auf etwas höhere Temperatur — über 200°C . — Spuren von Molybdänsäure wegsubliren. Man erhitzt nun weiter den Tiegel in einem

*) Pogg. Annal. **127**, 281. — Diese Zeitschrift **5**, 203.

**) Dessen Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener, Bd. II, p. 356.

***) Compt. rend. **66**, 732. — Diese Zeitschrift **8**, 526.

sehr langsamen Wasserstoffstrome gelinde bis zur oberflächlichen Reduction. Um sich ganz vor Verlusten durch Sublimation sicher zu stellen, umwickelt man die Mündung des thönernen Wasserstoffzuleitungsrohres mit einem unten zu enger Spitze zulaufenden Platinblech, das in die Oeffnung des Deckels passt und mitgewogen wird. Nachdem man die Hitze allmählich gesteigert hat, bewirkt man die völlige Reduction zu Metall durch längeres Glühen mit dem stärksten Feuer eines guten Gasgebläses bei starkem Wasserstoffstrom. Auf 0,2 g zu erwartendes Metall ist etwa ein halbstündiges Glühen erforderlich. Die Reduction ist beendet, wenn das Gewicht des Tiegels constant, respective sein Inhalt homogen grau gefärbt ist. Eine violette Schicht zeigt die Anwesenheit von Oxyd an; man bringt sie durch Umrühren näher an die Tiegelwände und vollendet dann die Reduction.

Die Tiegel sind gut durch Glühen an der Luft und nachherige successive Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak zu reinigen. Eine Spur Molybdän legirt sich augenscheinlich mit dem Platin, da die Tiegel eine geringe Gewichtszunahme zeigen; jedoch ist dies ohne Einfluss auf die Bestimmung. Die erhaltenen Resultate sind trotz Anwendung kleiner Mengen so scharf, dass sich die Methode auch zu Atomgewichtsbestimmungen vortrefflich eignet, wie aus folgenden Belegen hervorgeht:

Versuch 1 bis 3 wurden in Platin ausgeführt und der eingeleitete Wasserstoff auf das Sorgfältigste*) gereinigt.

Bei Versuch 4 wurde ein Rose'scher Tiegel benutzt und der Wasserstoff auf gewöhnliche Weise getrocknet.

Versuche:	Angew. Salz:	Gefunden Mo:	Procente:
	$3 \text{NH}_4 \text{O}, 7 \text{Mo O}_3 + 4 \text{HO}$		
1.	0,4796	0,2608	54,379
2.	0,6916	0,3762	54,395
3.	0,4937	0,2685	54,385
4.	0,6266	0,3413	54,467
	Berechnet für Mo = 96	Θ = 16	54,369
	Mo = 95,9	Θ = 15,96	54,392
	Mo = 95,8	Θ = 15,96	54,366
	Mittel von Versuch 1 bis 3		54,386.

*) Er wurde geleitet durch und über übermangansaures Kali, Aetzkali, Chlorcalcium, glühendes Kupfer, Aetzkali, Phosphorsäureanhydrid; vergl. auch Moissan, Ann. chim. phys. [5] 25, 404.

Diese Methode ist auf alle neutralen, Molybdänsäure enthaltenden Lösungen anwendbar, wenn man sie mit der zuerst von H. Rose*) auf das Molybdän angewandten Fällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls verbindet.

Die auf die combinirte Methode bezüglichen Belege lasse ich folgen:

Versuche:	Angew.Salz:	GefundenMo:	GefundenMoO ₃ :	Procente MoO ₃ :
1.	0,4124	0,2238	0,3357	81,40
2.	0,5309	0,2888	0,4332	81,59
3.	0,3964	0,2152	0,3228	81,43
4.	0,5189	0,2817	0,42255	81,43
5.	0,4116	0,2231	0,33465	81,30
6.	0,5130	0,2796	0,4194	81,75
		Mittel aus den Versuchen		81,48
	Berechnet für Mo = 96		Θ = 16	81,55.

b. Reduction des Molybdäntrisulfids zu Disulfid.

Diese Methode, welche sich vor Allem zur Analyse saurer, Molybdänsäure enthaltender Lösungen eignet, ist von L. Paul Liechti und Bernhard Kempe**) beschrieben und zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden.

Zur Ausführung derselben übersättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, setzt eine grosse Menge gelbes Schwefelammonium zu und lässt bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen. Durch diese Operation wird das Molybdän völlig in Dreifach-Schwefelmolybdän übergeführt, welches im Ueberschuss des Schwefelammoniums mit tief braunrother Farbe löslich ist. Die so erhaltene Flüssigkeit zersetzt man durch rasches Zugiessen von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, sammelt den Niederschlag von Dreifach-Schwefelmolybdän und Schwefel auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet ihn bei 100—105° C.***) bis zum constanten Gewicht.

Man führt nun einen gewogenen Theil des getrockneten Niederschlags

*) Dessen Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener, Bd. II, p. 356. — Vergl. auch R. Fresenius, quantit. Analyse 6. Aufl., Bd. I, p. 377.

**) Liebig's Ann. d. Chem. 169, 347.

***) Das Trocknen nimmt mindestens 2 Tage in Anspruch.

durch Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre in Zweifach-Schwefelmolybdän über und berechnet hieraus den Molybdängehalt.

Von der Pfordten erhielt unter Anwendung der Methode von Liechti und Kempe gute Resultate; er weist aber darauf hin, dass dieselbe viel mehr Zeit erfordere, als die Reduction zu Metall, und der Endpunkt der Reduction nicht so scharf zu erkennen sei. Nach seinen Versuchen darf man nämlich das erhaltene Zweifach-Schwefelmolybdän im Wasserstoffstrome nicht übermässig glühen, da sonst, besonders bei Anwendung eines Gebläses, das Gewicht constant und beträchtlich abnimmt, also partielle Reduction zu Metall eintritt. Begnügt man sich jedoch mit kürzerem Erhitzen mittelst eines einfachen Gasbrenners, so sind solche Verluste nicht zu befürchten.

Analytische Belege:

Berechnet:	Gefunden:
	nach der Methode von
	Liechti und Kempe
MoO ₃ 81,55	81,45 81,72 81,57

Das von F. E. Zenker*) angegebene, dem eben besprochenen ähnliche Verfahren hat von der Pfordten gleichfalls geprüft.

Zenker fällt die Auflösung des Schwefelmolybdäns in überschüssigem Schwefelammonium, nachdem die Flüssigkeit roth geworden ist, mit Salzsäure, kocht bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn mit heissem, etwas angesäuertem Wasser aus.

Von der Pfordten wich nun in so fern von der Vorschrift Zenker's ab, als er das Dreifach-Schwefelmolybdän mit reinem heissem Wasser auswusch. Er constatirte hierbei, übereinstimmend mit den Angaben von Berzelius, dass das Dreifach-Schwefelmolybdän in kaltem und noch mehr in heissem Wasser etwas löslich ist; es setzte sich bei seinen Versuchen nach mehrtägigem Stehen aus dem völlig klaren Filtrat stets ein geringer brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän ab.

II. Maassanalytische Methode.

Ueber die Reduction der Molybdänverbindungen durch Zink auf nassem Wege und die nachfolgende Titration mit übermangansaurem Kali lagen bisher die widersprechendsten Angaben vor.

*) Journ. f. prakt. Chemie 58, 258. — Vergl. auch R. Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, p. 378.

F. Pisani*) deutete die Methode zuerst in einer kurzen Bemerkung ohne alle Zahlenbelege an. C. Rammelsberg**) führte weiter einen Versuch in salzsaurer Lösung aus, der ein annähernd auf Reduction zu Molybdänsquioxid stimmendes Resultat ergab. Später stellte Aug. Werncke***) ausführliche Versuche in schwefelsaurer Lösung an, welche die Unbrauchbarkeit der Methode zu beweisen schienen. Trotzdem empfahl sie nochmals J. Macagno†), während H. Schiff††) wiederum die Ungenauigkeit seiner Angaben nachwies.

So war weder das Product der Reduction der Molybdänsäure auf nassem Wege, noch die Anwendbarkeit einer darauf gegründeten Bestimmungsmethode sicher festgestellt. Die in salzsaurer Lösung angestellten Versuche konnten ferner einen unbedingten Anspruch auf Genauigkeit nicht machen, da dem störenden Einfluss der Salzsäure bei den Titrationen mit Chamäleonlösung nicht gesteuert worden war.

Von der Pfordten hat nun zunächst behufs Feststellung einer maassanalytischen Methode die Reductions Vorgänge eingehend studirt.

Im Allgemeinen wird Molybdänsäure durch Zink in salz- und schwefelsaurer Lösung gleich weit reducirt. †††)

Die Versuche wurden sämmtlich in kleinen Kölbchen mit Kautschukventilen ausgeführt.

Die Reduction der Molybdänsäure in schwefelsaurer Lösung erfolgt jedoch weit langsamer, als in salzsaurer; deshalb sind hier die Farbenübergänge am besten zu erkennen. Bringt man zu der farblosen Lösung eines molybdänsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure und

*) Compt. rend. 59, 301. — Diese Zeitschrift 4, 420.

**) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 127, 281. — Diese Zeitschrift 5, 203.

***) Diese Zeitschrift 14, 1.

†) Gazz. chim. ital. 4, 567. — Diese Zeitschrift 16, 243.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 8, 258. — Diese Zeitschrift 16, 243.

†††) Der Verfasser beschränkte sich auf das Studium der reducirenden Einwirkung von Zink in saurer Lösung, da Versuche ihn gelehrt hatten, dass die Anwendung von Zinkstaub, Zinn, Cadmium (in Stangen und Pulver) u. s. w. keine Vortheile bietet, indem diese Reductions mittel theils zu wenig energisch wirken, theils zu rasch angegriffen werden.

Mit amalgamirtem Zink erhält man die gleichen Resultate, wie mit gewöhnlichem, aber für den Vortheil eines verminderten Verbrauchs an Zink hat man den Nachtheil bedeutender Verzögerung des Processes.

Zink und erwärmt bis zur lebhaften Reaction, so wird die Flüssigkeit gelb, grün, roth, wiederum — jedoch dunkler — grün und endlich nach circa zweistündiger Einwirkung rothbraun. Ein weiterer Farbenwechsel findet nicht statt, und der letzte von grün zu rothbraun wird nur bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen (etwa 0,05 g molybdänsauren Ammons) erreicht. Bei grösseren entsteht lediglich die grüne Lösung, welche Werncke, der mit beträchtlichen Quantitäten arbeitete, für das Endproduct der Reduction hielt. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure zeigen sich die gleichen Farbenerscheinungen, nur in rascherer Folge, aber auch hier ist die Reduction grösserer Mengen unvollständig. Ueberhaupt tritt leicht ein Verbrauch der Säure durch das Zink ein, ehe die Reduction beendet ist; es scheidet sich dann ein brauner Niederschlag ab, und man erhält keine stimmenden Zahlen.

Rasch und leicht dagegen findet die Reduction bei Anwendung stärkerer, am besten 27 procentiger Salzsäure statt; auf diese Weise lassen sich noch 0,4 g molybdänsaures Ammon in etwa 15 bis 20 Minuten reduciren. Die Lösung wird jedoch am Schlusse nicht braunroth, sondern gelb, oft mit einem Stich in's Rothe. Die Farbenübergänge finden hier bei lebhafter Reaction so rasch statt, dass man die einzelnen Phasen des Processes kaum unterscheiden kann.

Titirt man nun die so erhaltene Lösung auf die übliche Weise mit übermangansaurem Kali, indem man den Inhalt des Kölbchens in eine Schale ausspült, verdünnte Schwefelsäure und — bei Anwendung von Salzsäure zur Reduction — auch schwefelsaures Manganoxydul*) zufügt und sofort Chamäleonlösung einfliessen lässt, so ergeben die gelben, wie die braunrothen Endlösungen auf Sesquioxyd Mo_2O_3 übereinstimmende Zahlen. Auch hierbei zeigt sich ein Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Säuren; hatte man zur Reduction Schwefelsäure angewendet, so geht der Uebergang in Molybdänsäure nur langsam von Statten, so dass man die Flüssigkeit stark umrühren muss, während bei Gegenwart von Salzsäure die Wiederoxydation rasch und leicht stattfindet.

Wenn die Reduction nicht bis zum Eintritt der gelben Färbung vorgeschritten, sondern nur die dieser unmittelbar vorhergehende grüne

*) Vergl. Cl. Zimmermann, diese Zeitschrift **21**, 108; F. Kessler, diese Zeitschrift **21**, 381.

Färbung erreicht war, so liefert die Titration zwar den theoretischen sehr nahe stehende, dieselben jedoch nie erreichende Resultate, wie sie auch Werncke erhalten hat.

Durch diese Thatsachen war die Möglichkeit des Vorhandenseins eines niederen Oxyds in der reducirten Lösung nicht ausgeschlossen, da durch den Zutritt der Luft vor und während der titrimetrischen Operation eine Oxydation hätte stattfinden können.

Zur Entscheidung dieser Frage hat von der Pfordten die von Cl. Zimmermann *) zuerst auf die Uranverbindungen angewandte Methode, nach welcher man die noch heisse, reducirte Lösung in überschüssige Chamäleonlösung einträgt und mit einer empirischen Eisenvitriollösung zurücktitrirt, auf die Molybdänverbindungen übertragen. Schliesst man so die Möglichkeit der Oxydation aus, so zeigt sich, dass die rothbraunen und gelben Lösungen, welche, bei Luftzutritt titrirt, auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen ergeben, noch weiter reducirt sind. Die übereinstimmenden, in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung erhaltenen Resultate ergeben für diese Oxydationsstufe des Molybdäns die Formel $\text{Mo}_3\text{O}_7 = 2\text{Mo}_2\text{O}_3 + \text{MoO}$.

Das Endproduct der Reduction der Molybdänsäure auf nassem Wege ist daher nicht das Sesquioxyd Mo_2O_3 , sondern das Suboxyd Mo_3O_7 .
Analytische Belege:

1 cc Chamäleonlösung = 0,0003776 g Sauerstoff.

1 cc Ammoniummolybdatlösung = 0,0081959 g Mo_3O_7 .

Die angewandte Schwefelsäure enthielt 7,5 % HO, SO_3 .

« « Salzsäure « 27 « HCl .

Versuche	Salzlösung	HCl	SO_3	KO, Mn_2O_7	Procente Sauerstoff
1—3	5 cc	40 cc	—	19,3—19,4 cc	17,78 — 17,87
4—6	5 «	—	60 cc	19,3 — 19,4 «	17,78 — 17,87
7—8	10 «	40 cc	—	38,6 — 38,7 «	17,78 — 17,82
9—10	20 «	60 «	—	77,2 — 77,3 «	17,78 — 17,80
				Berechnet für Mo_2O_3	16,66
				« « Mo_3O_7	17,77
				« « Mo_3O_4	18,50

Die Lösung des Suboxyds wird an der Luft momentan zu Sesquioxyd oxydirt. Aber auch das Molybdänsesquioxyd wird in geringem

*) Vergl. diese Zeitschrift 23, 64.

Maasse durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydirt*); denn nur wenn die Reduction schon bis zum Suboxyd weitergeschritten war, erhält man bei der Titration an der Luft genau auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen.

Auf die im Vorhergehenden beschriebene Reduction der Molybdänsäure gründet nun von der Pfordten seine maassanalytische Methode. Da das Molybdänsuboxyd Mo_2O_7 wegen seiner grossen Veränderlichkeit zu leicht Fehlerquellen bieten würde, legt es der Verfasser nicht seiner Methode zu Grunde, sondern reducirt zwar in salzsaurer Lösung vollständig, titrirt aber in gewöhnlicher Weise bei Luftzutritt, wobei das gebildete Suboxyd vor der Titration in Sesquioxyd übergeht, und hat daher bei der Berechnung die letztere Reduktionsstufe in Betracht zu ziehen.

Zur Ausführung versetzt man das in wenig Wasser gelöste Salz — etwa 0,3 g MoO_3 enthaltend — mit 50—60 cc 27 procentiger Salzsäure und fügt 8—10 g Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken hinzu, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Die eintretende Reaction ist eine lebhaftere; hat die Lösung die gelbe Farbe angenommen, wozu oft ein Erwärmen unnöthig ist, so kühlt man das Kölbchen ab, bevor alles Zink verbraucht ist, und spült seinen Inhalt in eine Porzellanschale, in welcher sich etwa 40 cc verdünnte Schwefelsäure und 20 cc einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul befinden, welche letztere im Liter 200 g schwefelsaures Manganoxydul enthält.**) Alsdann verdünnt man stets mit dem gleichen Volumen Wasser — etwa einem Liter — und lässt sofort aus einer Pipette eine grössere Anzahl Cubikcentimeter verdünnter Chamäleonlösung zufließen. Man titrirt endlich unter starkem Umrühren bis zum Eintritt einer Rosafärbung und zieht von der verbrauchten Menge Chamäleonlösung die für das im Zink befindliche Eisen und die Färbung der Wassermenge gebrauchten Antheile ab.

Die Resultate sind genau. Als Mittel von 14 Beleganalysen ergab sich 81,52 % MoO_3 (Maximum 81,78 %, Minimum 81,28 %); berechnet 81,55 %.

*) Vergl. Werncke, diese Zeitschrift 14, 7.

**) Die Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul muss natürlich frei von Eisenoxydulsalz sein, was man leicht durch Abdampfen der Salzlösung mit Salpetersäure erreichen kann.