V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Molybdäns ist von Karl Seubert und William Pollard¹⁾ aufs Neue ermittelt worden, und zwar durch Bestimmung der Acidität der Molybdänsäure einerseits und durch Reduction der letzteren zu Metall andererseits.

Das zu den Versuchen verwandte Material wurde nach folgenden zwei Methoden dargestellt.

1. Käufliche reine Molybdänsäure von Merck wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelammonium zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser und Ammoniak aufgenommen, filtrirt und nach dem Concentriren durch Eindampfen krystallisiren gelassen; das so erhaltene molybdänsaure Ammon wurde zweimal aus wässriger Lösung umkrystallisirt und die Wasserlösung der Krystalle mit überschüssiger Salpetersäure unter jeweiligem Zusatz von Wasser dreimal zur Trockne verdampft. Die abgeschiedene Molybdänsäure wurde hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet, in einer Platinschale über freier Flamme erhitzt und schliesslich in einem 200 cc fassenden Platintiegel, durch dessen Deckel ein Platinrohr einmündete, im reinen Sauerstoffstrome sublimirt.

2. Zur zweiten Darstellungsmethode wurde das Merck'sche Präparat, Acidum molybdanicum sublimatum, benutzt, welches durch nochmalige Sublimation im Sauerstoffstrome von geringen Verunreinigungen, die sich beim Lösen in Natronlauge zeigten, befreit wurde.

Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen:

1. Durch Titration reiner Molybdänsäure.

Als Maassflüssigkeiten dienten Salzsäure, Natronlauge, Schwefelsäure und Kalkwasser. Die Bereitung und die Bestimmung des Wirkungswerthes dieser Flüssigkeiten ist im Original ausführlich beschrieben, und müssen wir uns hier damit begnügen auf dasselbe zu verweisen.

Die Titration der Molybdänsäure wurde folgendermaassen vorgenommen. Aus einem mit Glasstopfen verschlossenen Wägegläschen wurde

¹⁾ Zeitschrift für anorg. Chemie 8, 434; von den Verfassern eingesandt.

die vorher bei 110° C. getrocknete reine Molybdänsäure in eine Platinschale gewogen, aus einer Gewichtsbürette ein geringer Ueberschuss der Natronlauge von bekanntem Gehalt ¹⁾ in die Schale gebracht, diese mit einer zweiten Platinschale bedeckt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Molybdänsäure gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung fügte man 2 cc Phenolphthale in (1 g in 1000 cc) und aus einer zweiten Gewichtsbürette einen geringen Ueberschuss titrirter Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit wurde in der wieder bedeckten Schale zur Austreibung der Kohlensäure über freier Flamme 10 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten der Boden der zum Bedecken dienenden Schale abgespült, und nun der Ueberschuss der Schwefelsäure durch Kalkwasser ermittelt. Der Wirkungswerth des Kalkwassers zu der Schwefelsäure wurde bei allen Versuchen parallel mit dieser Titration bestimmt und auch zugleich ein blinder Versuch mit den gleichen Mengen Wasser und Phenolphthalein ausgeführt.

Die Resultate von 11 Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, die letzten zwei Reihen enthalten das jedesmal ermittelte Verhältniss von Kalkwasser zur Schwefelsäure.

Nr.	Molybdän- säure <i>g</i>	Natron- lauge <i>g</i>	Schwefel- säure <i>g</i>	Kalk- wasser <i>cc</i>	Schwefel- säure <i>g</i>	Kalk- wasser <i>cc</i>
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

Aus diesen Daten erfolgte die Berechnung, indem zuerst, aus dem in den letzten beiden Spalten der Tabelle aufgeführten Verhältniss von

¹⁾ Derselbe war durch Feststellen des Wirkungswerthes gegenüber einer Salzsäure ermittelt, deren Chlorgehalt durch Wägung als Chlorsilber bestimmt war.

Schwefelsäure zu Kalkwasser, der Ueberschuss an Schwefelsäure ermittelt wurde, der bleibende Rest der angewandten Schwefelsäure war zur Neutralisation der im Ueberschuss zugefügten Natronlauge verbraucht worden. Aus dem bekannten Verhältniss von Natronlauge zur Schwefelsäure lässt sich dieser Ueberschuss berechnen und hieraus die zur Lösung der Molybdänsäure verbrauchte Menge Natronlauge finden. Die dieser Menge Natronlauge äquivalente Menge Salzsäure ergibt sich aus dem Wirkungswerth der beiden Flüssigkeiten, und da der Gehalt an Chlor in der verwandten Salzsäure bekannt war, so lässt sich daraus auch die der Salzsäure äquivalente Menge Chlorsilber berechnen.

Die Concentrationen der Titirflüssigkeiten waren die folgenden:

100 g Salzsäure entsprachen 7,2646 g Chlorsilber,

100 g Salzsäure entsprachen 59,616 g Natronlauge,

100 g Schwefelsäure entsprachen 11,321 g Natronlauge.

Aus dem Verhältniss von Molybdänsäure zu Chlorsilber ($\text{Mo O}_3 : 2 \text{ Ag Cl}$) wurde schliesslich das Atomgewicht des Molybdäns abgeleitet, bezogen auf Wasserstoff = 1 und Sauerstoff = 15,96.

Die einzelnen, hier nur kurz angegebenen Berechnungen, sowie die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum sind im Original ausführlich an einem Beispiel erläutert, worauf wir hier nur hinweisen können. Die gewonnenen Resultate sind in folgender Zusammenstellung enthalten.

Nr.	Molybdänsäure Mo O_3 g	Chlorsilber Ag Cl g	$\text{Mo O}_3 : \text{Ag Cl}$	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	

Auf den luftleeren Raum bezogen ergibt sich für das Molybdän die Zahl **95,729**, berechnet aus 42,2494 g MoO₃ und 84,1599 g AgCl.

2. Ermittlung des Atomgewichts durch Reduction reinen Molybdäntrioxydes zu Metall.

Die in einem Platinschiffchen abgewogene Molybdänsäure wurde zunächst durch vorsichtig gesteigertes Erhitzen in einem Verbrennungsrohr in einem Strom von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff zu Molybdändioxyd und dieses in einer Platinröhre bei heller Gelbgluth ebenfalls im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt. Nach vollständigem Erkalten im Wasserstoffstrom wurde das das Metall enthaltende Platin-schiffchen in ein Wägegläschen gebracht und gewogen.

Fünf derartig ausgeführte Versuche ergaben folgende Resultate:

Nr.	Molybdän- säure Mo O ₃ <i>g</i>	Molybdän Mo <i>g</i>	Verlust bei der Reduction = Sauerstoff(30) <i>g</i>	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		

Hieraus ergibt sich als Mittelwerth für das Molybdän die Zahl **95,772** oder auf's Vacuum reducirt **95,735**.

Die beiden an sich so verschiedenen Methoden der Bestimmung des Atomgewichts lieferten die ziemlich gleichen Werthe 95,73 und 95,74. Dumas¹⁾ fand im Mittel von 6 Versuchen 95,65, Debray²⁾ 95,78, Liechti und Kempe³⁾ 95,73 und 95,79, Smith und Maas⁴⁾ 95,85 und 95,86. Das Mittelaus diesen und den von den Verfassern erhaltenen Werthen kommt dem von ihnen gefundenen Werth sehr nahe, es ergibt die Zahl 95,77 und darf wohl zu **95,8** angenommen werden, welcher Werth für das

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie **113**, 32.

²⁾ Compt. rend. **66**, 732.

³⁾ Liebig's Annalen der Chemie, **169**, 344.

⁴⁾ Diese Zeitschrift **34**, 131.

Molybdän nach Angabe der Verfasser bis auf $\frac{1}{10}\%$ seines wahren Werthes als genau ermittelt betrachtet und den besser bestimmten stöchiometrischen Constanten angereicht werden kann.

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Yttriums hat Harry C. Jones¹⁾ ausgeführt.

Die zu den Untersuchungen verwandte Yttererde erhielt der Verfasser von Prof. Rowland, welcher sie bei Gelegenheit seiner Studien über die Spectra der seltenen Erden in folgender Weise aus dem Gadolinit, Fergusonit und Samarskit gewonnen hatte. Nachdem zunächst die seltenen Erden in bekannter Weise abgeschieden waren, wurde aus dem Gemisch die Cergruppe entfernt, bis durch spectralanalytische Untersuchung kein Neodym mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Trennung des Yttriums von den nun noch neben demselben in Lösung befindlichen anderen Erden geschah durch Fällung der letzteren aus verdünnter, schwach salpetersaurer Lösung mittelst Ferrocyankaliums, welches so lange portionenweise zugesetzt wurde, bis im Filtrate von den sich langsam bildenden Niederschlägen kein Erbium spectralanalytisch mehr nachzuweisen war. Hierauf wurde das Yttrium als Oxalat gefällt und durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Dasselbe wurde in Salpetersäure gelöst, die spectroskopische Untersuchung liess darin noch Neodym und Erbin erkennen, ersteres wurde durch schwefelsaures Natron, letzteres durch Ferrocyankalium aus saurer Lösung ausgefällt. Die aus dem Filtrate abgeschiedene Yttererde enthielt nach den spectroskopischen Untersuchungen, die Professor Rowland²⁾ ausführte, noch ungefähr $\frac{1}{2}\%$ Procent andere seltene Erden. C. Jones fand darin durch das Spectroskop noch Spuren von Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan.

1) American Chemical Journal Vol. XVII, Nr. 3. Vom Verfasser eingesandt.

2) Die spectroskopischen Untersuchungen, die von Rowland über die seltenen Erden ausgeführt wurden, und bei denen er die Trennung des Yttriums von den anderen Erden mittelst Ferrocyankaliums zuerst anwandte, sind veröffentlicht in: Johns Hopkins Univ. Circular **112**, 73, und Chem. News **70**, 68. Auf Grund dieser Untersuchungen hält Rowland das Yttrium für einen einheitlichen Körper, der als Element zu betrachten ist. Crookes hat das Yttrium als einen Complex von 5 oder 8 verschiedenen Elementen erklärt.