

Über die acidimetrische Bestimmung der Molybdänsäure.

Von

KARL SEUBERT und WILLIAM POLLARD.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Die acidimetrische Methode hat anscheinend bis jetzt zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure keine Anwendung gefunden, wenigstens sind in der uns zugänglichen Litteratur Angaben hierüber nicht aufzufinden gewesen, wenn man von den Vorschlägen zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titrieren des gelben Ammoniumphosphormolybdates mittels Alkalien absieht. Diesbezügliche Mitteilungen aus neuerer Zeit sind von PEMBERTON,¹ sowie von HUNDESHAGEN² gemacht worden.

Im Sommer 1890 machten wir anlässlich der Analyse eines aus Molybdänlösung auskrystallisierten Molybdänsäurehydrates den Versuch, durch Übersättigen mit Natronlauge und Zurücktitrieren mit Salzsäure den Gehalt des Niederschlages an freier Säure zu bestimmen, wobei als Indikator Phenolphthaleïn diente. Die Ergebnisse fielen, wie die unten mitgeteilten Zahlen zeigen, befriedigend aus.

Vor einem Jahre nahmen wir die damals unterbrochenen Versuche wieder auf, zunächst um die Verwendbarkeit der Methode zu analytischen Zwecken noch an einigen Beispielen zu prüfen, sodann aber namentlich in der Absicht, auf diesem Wege eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Molybdäns durchzuführen. Über die Ergebnisse letzterer Untersuchung, die schon zum Abschlufs gelangt ist, soll in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

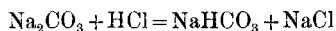
Die Schwerlöslichkeit der Molybdänsäure, bezw. des Molybdäntrioxys macht die Anwendung einer Restmethode nötig, d. h. es muß in einem Überschuß titrierten Alkalis gelöst und dieser nach erfolgter Auflösung zurückgemessen werden.

Dadurch wird bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator eine Fehlerquelle in die Bestimmung hereingetragen, insofern das als Karbonat in der Lauge vorhandene Alkali nur zur Hälfte

¹ *Amer. Chem. Journ.* (1893) 15, 382. *Chem. Zeitg. Repertor.* (1893) 17, 318.

² *Chem. Zeitg.* (1894) 18, 505, 547.

durch den Indikator angezeigt wird, weil die Rötung verschwindet, sobald die Umsetzung



erfolgt ist. Der Einfluß dieses Fehlers läßt sich nicht dadurch ausgleichen, daß man die verwendete Lauge mit einer Normalsäure ebenfalls unter Verwendung von Phenolphthalein vergleicht, denn bei Titrierung von Molybdänsäure wird einerseits ein Teil des schon vorhandenen Karbonats durch diese zersetzt, andererseits aber bilden sich durch die längere Berührung des Laugeüberschusses mit der Luft neue Mengen von Karbonat.

Bei Verwendung von sorgfältig bereiteter und aufbewahrter Lauge und raschem Arbeiten wird dieser Fehler freilich nicht so groß sein, daß er erheblich ins Gewicht fällt, bei genaueren Untersuchungen kann er dadurch beseitigt werden, daß man den Laugeüberschuß mit einer Normalsäure übersättigt, die Kohlensäure wegkocht und nun die überschüssige Säure wieder mit einem Alkali zurücktitriert. Beispiele für diese Art der Ausführung finden sich weiter unten und in der demnächst erscheinenden Abhandlung über die acidimetrische Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns.

Am einfachsten wäre freilich die Anwendung eines gegen Kohlensäure unempfindlichen Indikators, wie Helianthin, aber Versuche mit verschiedenen Indikatoren haben uns ergeben, daß diese meist unbrauchbar sind oder doch dem Phenolphthalein entschieden nachstehen. So wurde ein Präparat von gewöhnlichem Molybdänsäureanhydrid in überschüssiger titrierter Natronlauge gelöst und auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Gleiche Mengen dieser Lösung gaben beim Zurücktitrieren mit Salzsäure unter Anwendung verschiedener Indikatoren je in mehreren Versuchen folgendes Resultat (berechnet auf Prozente der angewandten rohen Säure):

Indikator	Maximum	Minimum	Bemerkungen
Phenolphthalein	98.59	98.40	sehr deutlich
Rosolsäure	99.58	98.68	mäßig deutlich
Lackmus	98.35	98.0	deutlich
Lackmoïd	99.38	97.69	ziemlich undeutlich
Helianthin	—	—	} unbrauchbar
Kongorot	—	—	
Kochenille	—	—	

Es liegen also nur die mit Phenolphthalein und Lackmus erhaltenen Zahlen genügend nahe beisammen, doch verdient ersteres schon wegen der ungemeinen Deutlichkeit des Farbumschlages unstreitig den Vorzug.

Die Ausführung der nachstehend mitgeteilten Analysen geschah in der Regel in folgender Weise: Die abgewogene Menge des zu analysierenden Körpers wurde in ein geräumiges Becherglas gebracht, ein möglichst geringer Überschufs an $\frac{1}{2}$ normaler Natronlauge zugegeben und nach Bedecken des Glases mit einem Uhrglase bis zur Lösung erhitzt. Sodann wurde eine sehr verdünnte Lösung von Phenolphthalein zugegeben und mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure auf farblos zurücktitriert. Zuweilen wurde auch mit einem geringen Überschufs Salzsäure versetzt, 10 Minuten lang gekocht und sodann Natronlauge bis zur Rötung zugegeben. Natürlich gewinnen die Versuche an Genauigkeit, wenn man durch einen blinden Versuch die Menge der betreffenden Lösungen ermittelt, die zum Farbumschlag des Indikators in reinem Wasser erforderlich sind, doch dürfte dies bei gewöhnlichen Analysen kaum nötig werden.

Analytische Belege.

Molybdänsäure-Hydrat. $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Gelbe Krystallkrusten, aus „Molybdänlösung“ auskrystallisiert (1890).

2.1016 g brauchten zur Neutralisation 23.3 ccm n-Natronlauge. Äquivalent des MoO_3 $^1 = \frac{143.65}{2} = 71.825$.

1 ccm n-NaOH = 0.071825 g MoO_3 .

$23.3 \times 0.071825 = 1.6735$ g MoO_3 .

Berechnet:	Gefunden:
MoO_3 79.997 %	79.63 %

Molybdänsäure-Anhydrid. MoO_3 .

Reines, sublimiertes Präparat.

I. 1.4572 g sättigten 20.26 ccm n-Natronlauge.

$20.26 \times 0.071825 = 1.4552$ g oder 99.86 % MoO_3 .

II. 1.5807 g brauchten 21.94 ccm n-NaOH.

$21.94 \times 0.071825 = 1.5758$ g oder 99.69 % MoO_3 .

III. 1.3855 g brauchten 19.30 ccm n-NaOH.

$19.30 \times 0.071825 = 1.3862$ g oder 100.05 % MoO_3 .

IV. 1.5705 g brauchten 21.96 ccm n-NaOH.

$21.96 \times 0.071825 = 1.5773$ g oder 100.43 % MoO_3 .

¹ Als Atomgewicht des Molybdäns ist hier $\text{Mo} = 95.77$ angenommen, die übrigen Atomgewichte sind ebenfalls alle auf $\text{O} = 15.96$, $\text{H} = 1$ bezogen.

Es waren also erhalten

in	I.	99.86 $\frac{\circ}{\circ}$
„	II.	99.69 „
„	III.	100.05 „
„	IV.	100.43 „
Mittel:		100.01 $\frac{\circ}{\circ}$

der abgewogenen Substanz.

Kaliumtrimolybdat. $K_2Mo_3O_{10}$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah nach den Angaben von SVANBERG und STRUVE.¹

44 g Molybdänsäure wurden in Wasser suspendiert und nach Zufügen einer Auflösung von 41 g Kaliumkarbonat durch Erhitzen zum Sieden gelöst. Die heiße filtrierte Lösung schied nach kurzer Zeit Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren zwischen Filtrierpapier gepreßt und bei 105° getrocknet wurden.

Wie die Analysen zeigen, entweicht bei dieser Temperatur das gesamte Krystallwasser (3 Mol.).

Das Salz mußte sich bei der acidimetrischen Bestimmung wie eine vierbasische Säure verhalten, denn



es wird also nur die über das normale Salz hinausgehende Menge an Molybdänsäure bestimmt, im vorliegenden Falle $2MoO_3$. Die Methode erscheint daher zur raschen Kontrolle der Polymolybdate sehr geeignet.

Die Ergebnisse der drei ausgeführten Versuche waren:

No.	g Substanz	n-NaOH ccm	=g MoO_3	% gefunden
1	1.8270	13.95	1.0020	54.84
2	2.0024	15.18	1.0903	54.45
3	1.8228	13.80	0.9912	54.38.

Für das wasserfreie Salz berechnet sich aus dem Ansatz $K_2Mo_3O_{10}$: $2MoO_3$ der Gehalt an Molybdänsäureanhydrid zu 54.73 %.

α -Molybdändioxydichlorid. MoO_2Cl_2 .

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von Molybdändioxyd im Verbrennungsrohre im trockenen Chlorstrom dargestellt und durch Umsublimieren gereinigt. Bei den hygroskopischen Eigen-

¹ *Ann. Chem.* 68, 295; *Journ. prakt. Chem.* 95, 139.

schaften des Körpers mußte das Abwägen im verschlossenen Gläschen geschehen und möglichst beschleunigt werden.

Nach der Gleichung



mußte er sich als Anhydrid einer vierbasischen Säure verhalten, was auch, wie nachstehende Analysen zeigen, der Fall war.

Bei der Berechnung ist die Hälfte der verbrauchten Natronlauge auf Molybdändioxyd,¹ die andere auf Chlor umgerechnet.

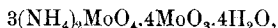
- I. 0.8836 g MoO_2Cl_2 sättigten 17.92 ccm n-NaOH.
 II. 0.7917 g MoO_2Cl_2 sättigten 15.92 ccm n-NaOH.

	ccm NaOH	g MoO_2	g Cl
I.	8.96	0.5720	0.3167
II.	7.96	0.5082	0.2815
		$\frac{\text{g}}{100} \text{ MoO}_2$	$\frac{\text{g}}{100} \text{ Cl}$
mithin:	I.	64.74	35.87
	II.	64.19	35.56
	berechnet	64.35	35.65.

Ammoniummolybdat. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wurde durch Auflösen von reiner Molybdänsäure in Ammoniak, Eindampfen bis zur Krystallisation und Trocknen der erhaltenen Krystalle über Chlorcalcium dargestellt.

Betrachtet man dasselbe als eine Doppelverbindung



so ergibt sich leicht, daß es im ganzen 14 Äquivalente Basis sättigen muß, denn es ist

1. $3(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O},$
2. $4\text{MoO}_3 + 8\text{NaOH} = 4\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}.$

Wie die nachstehend mitgeteilten vier Versuche zeigen, verläuft die Reaktion auch in dieser Weise und es läßt sich, wie in Versuch 3 und 4 geschehen, die Ammoniakbestimmung damit verbinden, wenn man die Zersetzung in einem Kolben vornimmt und die Ammoniakdämpfe in vorgelegter Normalsäure auffängt. Natürlich muß in jedem Falle das Ammoniak durch Kochen vollständig ausgetrieben werden, ehe der Überschufs der Lauge zurücktitriert wird. Es ist dann die Anwesenheit von Ammoniak in dem Salze auf das Ergebnis der Molybdänsäuretitrierung ohne Einfluß und diese verläuft, wie wenn 7MoO_3 zugegen wären.

¹ 1 Äquiv. oder 71.825 g $\text{MoO}_3 = 63.845$ g MoO_2 , also 1 ccm n-Alkali = 0.063845 g MoO_2 .

No.	Substanz g	ccm n-NaOH für Molybdänsäure	ccm n-HCl für Ammonium (NH ₄)
1	2.0742	23.56	—
2	1.5894	18.11	—
3	2.0973	23.84	9.98
4	1.8333	20.83	9.02

Hieraus berechnet sich:

No.	g MoO ₃	% MoO ₃	g NH ₄	% NH ₄
1	1.6922	81.59	—	—
2	1.3008	81.84	—	—
3	1.7123	81.65	0.1797	8.57
4	1.4961	81.61	0.1625	8.86
		theor. 81.53		theor. 8.76.

In dieser Weise kann die acidimetrische Methode bei der Untersuchung von Molybdänverbindungen noch in zahlreichen Fällen einen willkommenen Ersatz der Gewichtsanalyse, bezw. eine Ergänzung derselben darbieten.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1895.
