

# Über die elektroanalytische Bestimmung des Molybdäns.

## I. Teil.

Von

A. Fischer und J. Weise.

Molybdän lässt sich aus der angesäuerten, wässrigen Lösung der Alkalimolybdate quantitativ in Form von Molybdänsesquioxidhydrat an einer Platinkathode abscheiden. Die Reaktion kann man sich so vorstellen, dass das mit dem  $\text{MoO}_4^{--}$ -ion im Gleichgewichte stehende  $\text{Mo}^{\text{---}}$ -ion von einem gewissen Kathodenpotential ab zum  $\text{Mo}^{\text{---}}$ -ion reduziert wird, das sich durch Hydrolyse sofort in das schwer lösliche Oxydhydrat umwandelt. Da erfahrungsgemäß an der Kathode gleichzeitig Wasserstoff entladen wird, so ist die zur Molybdänoxydabscheidung erforderliche Arbeit mindestens eben so gross oder grösser, als die zur Wasserstoffentwicklung benötigte.

Das Molybdänoxydhydrat erscheint an der Kathode als ein tief schwarz gefärbter, schwach glänzender Niederschlag. Während der Elektrolyse nimmt die Flüssigkeit vorübergehend eine blaue Farbe an. Sie rührt her von einer partiellen und unvollkommenen Reduktion des  $\text{Mo}^{\text{---}}$ -ions zu wasserlöslichen Zwischenprodukten, die zwischen dem 6- und 4-wertigen Molybdän liegen und erst im Laufe der Elektrolyse vollständig zu  $\text{Mo}^{\text{---}}$ -ion reduziert werden.

Die ersten Versuche, die elektrolytische Abscheidung des Molybdänsesquioxides analytisch zu verwerten, stellte E. F. Smith<sup>1)</sup> vor mehr als 30 Jahren an. Die von ihm benutzte Stromquelle, 2 Chromsäureelemente, war jedoch dem hohen Widerstande des schlecht leitenden Oxydes nicht angemessen, so dass er nur sehr kleine Stromstärken erzielte. So dauerte die vollständige Abscheidung gegen 100 Stunden, weshalb Smith die Methode für nicht brauchbar erklärte.

---

1) American chemical Journal **1**, 239 (1879/80); diese Zeitschrift **21**, 260.

Erst 20 Jahre später gelang es L. G. Kollock und E. F. Smith<sup>1)</sup>, die Fällungsdauer durch Anwendung geeigneter Bedingungen auf etwa 4 Stunden zu verkürzen. Sie benutzten zum Ansäuern der Lösung konzentrierte Schwefelsäure in einer Menge von nur 0,15 *ccm* auf 120 *ccm* Gesamtvolumen. Eine grössere Menge dieser Säure fanden sie für schädlich, da sich alsdann das abgeschiedene Oxyd wieder auflöst und ausserdem die blau gefärbten Molybdänverbindungen in grösserer Menge auftreten.

Da man den Molybdänglanz, das wichtigste Molybdänerz, häufig mit Alkalien aufschliesst und hierbei Alkalimolybdat nebst überschüssigen Alkalisalzen erhält, so untersuchten A. Chilesotti und A. Rozzi<sup>2)</sup> den Einfluss vorhandenen Alkalis auf die Molybdänbestimmung durch Elektrolyse. Nach ihren Versuchen ist es im Gegensatz zu Kollock und Smith nötig, das Molybdän doppelt zu fällen, sobald die Menge vorhandenen Alkalis 0,75 Volum-Prozent der Lösung überschreitet.

Die ersten Versuche zur schnellen Abscheidung des Molybdäns stellte Exner<sup>3)</sup> an. Bei Anwendung einer Platinschale nach Classen und einer rotierenden Spiralanode verringerte er unter geeigneten Bedingungen die Versuchsdauer von mehreren Stunden auf 20 Minuten. E. T. Wherry und E. F. Smith<sup>4)</sup> prüften später die Angaben von Exner nach und vervollständigten sie durch eine grössere Zahl Analysendaten, die man bei Exner vermisst.

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden veranlasst durch die Analyse eines finnländischen Molybdänerzes, die der erstere von uns im Jahre 1909 nach der elektroanalytischen Methode vornahm. Hierbei traten zweierlei Schwierigkeiten auf. Erstens gelang es nicht, das Molybdän durch Schnellmethode nach den Angaben der amerikanischen Autoren quantitativ auszufällen. Zweitens wurde bei der von Kollock und Smith empfohlenen Art der Umwandlung des Molybdänoxydes in Molybdäntrioxyd keine befriedigende Gewichtskonstanz erzielt.

---

1) The Journal of the American chemical Society **23**, 669 (1901); vergl. Classen, Elektroanalyse 1908, S. 166.

2) Zeitschrift f. Elektrochemie **11**, 879 (1905).

3) The Journal of the American chemical Society **25**, 896 (1903).

4) The Journal of the American chemical Society **29**, 807 (1907).

Nach diesen Autoren wird nämlich das schwarze Molybdänsesquioxidhydrat nach Unterbrechung der Elektrolyse und dem Auswaschen in noch feuchtem Zustande mit Salpetersäure gelöst und in der Platinschale eingedampft. Der Rückstand wird auf einer Eisenplatte geglüht und als Molybdäntrioxyd gewogen. Die Beschreibung durch die genannten Forscher enthält keinen zwingenden Beweis dafür, dass das Endprodukt der angedeuteten Behandlung in der Tat reines Molybdäntrioxyd darstellt. Denn, wie eine Rechnung lehrt, hat ein Gemisch von 8 *g*-Molekülen Molybdänsäure  $H_2MoO_4$  und 3 *g*-Molekülen Molybdänsesquioxid  $Mo_2O_3$  dasselbe Gewicht wie 14 *g*-Moleküle Molybdäntrioxyd  $MoO_3$ . Anstelle von reinem Trioxyd könnte demnach in dem Endprodukte, eine unvollkommene Oxydation vorausgesetzt, ein derartiges Gemisch vorhanden sein. Eben so gut könnte darin das blaue Oxyd vorkommen, ohne das Gesamtgewicht zu verändern. Über derartige Fragen kann nur eine Titration des Endproduktes entscheiden. Dem getrockneten Molybdänoxyd kommt nach Kollock und Smith keine bestimmte Zusammensetzung zu, auch gelang ihnen die direkte Umwandlung des Molybdänoxydes in Trioxyd durch Glühen bei Luftzutritt nicht, da Verflüchtigung der Substanz eintrat.

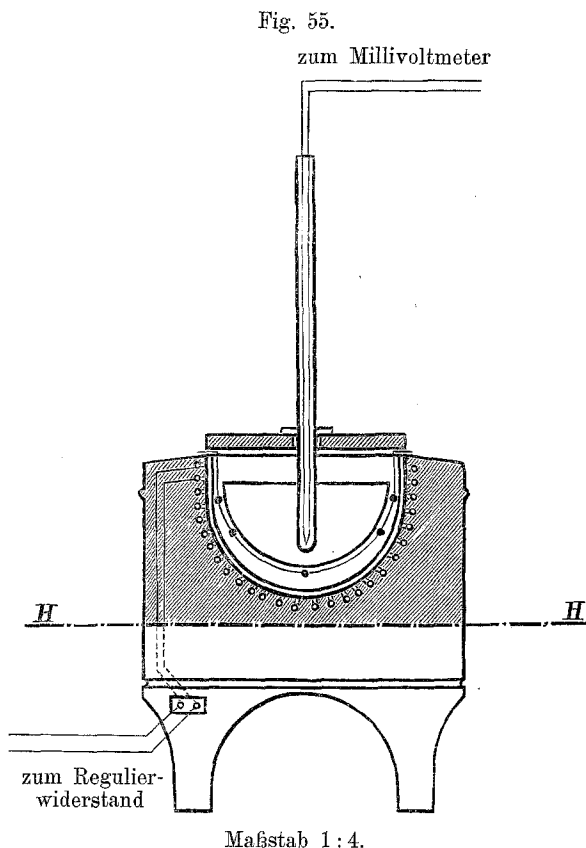
Unserer Überzeugung nach konnte der letztgenannte Misserfolg nur daran liegen, dass diese Autoren keine Vorrichtung benutzten, die Temperatur genau zu regeln. Wir begannen daher mit Versuchen, die Hitze des Gasbrenners durch einen Zylinder aus Asbestpappe gleichmäßig auf die ganze Platinschale zu verteilen. Nachdem wir die Unzweckmäßigkeit einer solchen Anordnung erkannt hatten, richteten wir unser Augenmerk nur noch auf die elektrische Erhitzung.

In der Tat gelang es uns durch diese Erhitzungsart, das Molybdänsesquioxid ohne Benutzung von Salpetersäure, nur durch Glühen bei  $400^{\circ}$ <sup>1)</sup> in Molybdäntrioxyd überzuführen und zu zeigen, dass dem Endprodukte nach der Arbeitsweise von Kollock und Smith nur unter Beachtung der nämlichen Temperatur die Formel  $MoO_3$  zukommt.

---

1) Gemessen durch ein Pt/Pt, Rh-Element mit dem Millivoltmeter für eine Temperatur der kalten Lötstellen von  $18^{\circ}C$ . Nach Anbringung der Korrektion auf  $0^{\circ}$  resultiert eine Temperatur von  $409^{\circ}C$ .

Der von uns benutzte elektrische Widerstandsofen erhielt schliesslich die in Figur 55 dargestellte Form.<sup>1)</sup>



Der von einem zylindrischen Metallmantel umschlossene Ofen besitzt im Innern einen halbkugelförmigen Heizraum. In demselben befindet sich ein aus Platindraht angefertigtes Gestell, das mit seinen 4 oberen Enden auf dem horizontalen Rande des Heizkörpers aufliegt. Dasselbe dient zum Aufsetzen der Platinschale. Der kreisförmige,

<sup>1)</sup> Der Ofen ist, mit Platindrahtbewicklung ausgestattet, von W. C. Heraeus, Hanau zu beziehen. Anfangs benutzten wir einen Ofen gleicher Form, jedoch versehen mit Nickeldrahtbewicklung, der von der Firma Corn. Heinz, Aachen hergestellt war.

gegen Wärmeverluste isolierte Deckel besitzt in seiner Mitte eine kleine runde Öffnung, durch die das Pyrometer hindurchgeführt wird. Ein Platin-Platinrhodiumelement, angeschlossen an ein in Temperaturgrade geteiltes Millivoltmeter, diente zur Temperaturmessung<sup>1)</sup>.

Bei 110 Volt nimmt der elektrisch vorgeheizte und dann kurz geschlossene Ofen im Maximum 600° an. Mit 220 Volt und 8 Ampère lässt sich derselbe bis auf 1100° erwärmen. 400° erreicht derselbe bei 110 Volt und 3 Ampère in 15—20 Minuten. Der Ofen ist inzwischen im hiesigen elektrochemischen Laboratorium ausser für Molybdän mit dem besten Erfolge zum Erhitzen von Bleisuperoxyd, Uranoxyd und Mangansuperoxyd benutzt worden.

Um das Verfahren der direkten Umwandlung des Molybdänsesquioxhydrides zu prüfen, wurden in einer ersten Versuchsreihe die bei der langsamen Abscheidung erhältlichen Niederschläge behandelt. Mit dieser Art der Molybdänabscheidung waren im hiesigen Laboratorium gute Erfahrungen gemacht worden, weshalb es sich empfahl, damit zu beginnen. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das Natriummolybdat von der Formel:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit einem Gehalte von 59,47%  $\text{MoO}_3$ .

Das Salz wurde in einer gut mattierten Platinschale von üblicher Grösse in 120 *ccm* Wasser gelöst und mit 0,15 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde auf 75° erwärmt und nach Wegnahme der Gasflamme mit 0,02—0,03 Ampère bei 1,8—2,0 Volt 14 Stunden lang unter Anwendung einer scheibenförmigen Anode nach Classen elektrolysiert<sup>2)</sup>. Das dunkelschwarze Sesquioxhydhydrat wurde nach dem Trocknen bei 100° in dem oben beschriebenen Ofen erhitzt.

In der nachfolgenden Tabelle I sind die Resultate der genannten Versuche zusammengestellt.

---

1) Die angegebenen Temperaturen sind die unkorrigierten Ablesungen des Millivoltmeters.

2) Kollock und Smith halten die Temperatur konstant auf 70—80° und führen so die Elektrolyse durchschnittlich in 4 Stunden zu Ende. Wir fanden die obige Arbeitsweise für sicherer, um stets ein fest haftendes Oxyd zu erhalten.

Tabelle I.

Langsame Fällung, Temperatur des Elektrolyten zu Beginn  $75^{\circ}$ ,  
 0,02—0,03 Amp. 1,8—2,0 Volt. Dauer der Elektrolyse 14 Stunden.

Nr.	Angew. Salz <i>g</i>	Ge- wogenes $\text{MoO}_3$ <i>g</i>	Berech- netes $\text{MoO}_3$ <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>	Temperatur u. Dauer des Erhitzens	Bemerkungen
1.	0,3280	0,1960	0,1951	+ 0,9	350—380° 2½ Stunden	Ofen mit Nickel- drahtbewickelung
2.	0,3005	0,1790	0,1787	+ 0,3	"	"
3.	0,2030	0,1199	0,1207	— 0,8	"	"
4.	0,2010	0,1197	0,1195	+ 0,2	"	"

Die Übereinstimmung zwischen Analyse und Berechnung ist, wie die Tabelle zeigt, recht gut. Es wäre jedoch voreilig, daraus zu schliessen, dass das beim Glühen resultierende Endprodukt unbedingt  $\text{MoO}_3$  ist. Um dies von einer anderen Seite her zu prüfen, wurde in den nächstfolgenden Bestimmungen versucht, das erhaltene Molybdäntrioxyd azidimetrisch zu bestimmen. Nach Hundeshagen<sup>1)</sup> lässt sich Molybdänsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator quantitativ zu Natriummolybdat  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  absättigen. Wir befolgten dies Neutralisationsverfahren, dessen Genauigkeit schon früher von Seubert und Pollard<sup>2)</sup> eingehend geprüft wurde, ersetzten aber nach einigen Vorversuchen den genannten Indikator durch Lackmus wegen der grösseren Konstanz der Titrationswerte. Ferner verwandten wir als Ausgangsmaterial in den folgenden Versuchen Ammoniummolybdat statt Natriummolybdat, um die Möglichkeit eines Einschlusses von Alkali zu beseitigen. Das Ammoniummolybdat besitzt die Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , die einem Molybdängehalt von 81,53 % Metall entspricht.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 28, 141 (1889); Chemiker-Zeitung 18, 547 (1894); Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie I, 1901, S. 213; vergl. ferner Classen, Maßanalyse 1911, S. 222.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. anorgan. Chemie 8, 296 und 434 (1895).

Tabelle II.

Langsame Fällung, Temperatur des Elektrolyten zu Beginn 75°,  
0,03 Amp. 1,0—2,0 Volt. Dauer der Elektrolyse 12—13 Stunden.

Nr.	Angew. Salz <i>g</i>	Ge- wogenes Mo O <sub>3</sub> <i>g</i>	Berech- netes Mo O <sub>3</sub> <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>	Temperatur u. Dauer des Erhitzens	Bemerkungen
1.	0,3000	0,2450	0,2446	+ 0,4	380—400° 2 Stunden	Ofen mit Platin- drahtbewickelung
2.	0,2275	0,1856	0,1855	+ 0,1	"	"
3.	0,2051	0,1679	0,1672	+ 0,7	380—400° mehrere Stunden	"
4.	0,2010	0,1637	0,1639	— 0,2	"	"
5.	0,2275	0,1856	0,1855	+ 0,1	"	"

Die Versuche der Tabelle II zeigen eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie als die der Tabelle I. Dies rührt hauptsächlich wohl daher, dass die Umwandlung des Molybdänsesquioxides in Trioxyd erst gegen 400° vollständig ist. Sämtliche Elektrolyte wurden nach der Fällung mit Rhodankalium und Zink sorgfältig geprüft und liessen keine Spur von Molybdän mehr erkennen.

Eigentümlicherweise besitzt das erhältliche Molybdäntrioxyd keine rein weisse, sondern eine weissgraue, ins grüne spielende Farbe. Nach Bender-Erdmann<sup>1)</sup> soll das beim Glühen von Ammoniummolybdat entstehende Molybdäntrioxyd stets einen Stich ins Graugrüne aufweisen, was aber seine Zusammensetzung nicht in bestimmbarer Weise beeinflussen soll. Immerhin war die beobachtete Erscheinung für uns ein weiterer Grund, die Zusammensetzung des Trioxydes durch Titration zu prüfen.

Um die weitere Untersuchung zu erleichtern, versuchten wir von jetzt ab, das Molybdänsesquioxhydhydrat mittels Schnellfällung nach Exner, beziehungsweise Wherry und Smith, darzustellen. Es war uns jedoch nicht möglich, die Angaben dieser Autoren zu bestätigen. Nach denselben soll man 0,12 *g* Oxydhydrat in längstens 30 Minuten bei 4,0 Ampère und 16 Volt aus einem 1 *g* Kaliumsulfat und 2 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:10) enthaltenden Elektrolyten bei einer Umdrehungszahl einer Spiralanode von 300—400 pro Minute quantitativ

<sup>1)</sup> Siehe Bender-Erdmann, Darstellung anorganischer Präparate 1893, S. 459.

abscheiden können. Selbst nach 2 Stunden war in unseren Versuchen keine vollständige Abscheidung festzustellen. Die Lösung besass stets noch eine blaue Färbung, das Oxydhydrat liess sich leicht abreiben und war deshalb nicht zu wägen. Dieser Befund stimmt auch mit allen älteren und jüngeren Beobachtungen aus dem hiesigen Laboratorium überein.

Vor die Notwendigkeit gestellt, eine zuverlässige Schnellmethode aufzufinden, suchten wir die Schwefelsäure durch eine geeignetere Säure zu ersetzen. Eine solche fand sich in der Chlorwasserstoffsäure. Der Vorteil derselben beruht vermutlich darauf, dass die Oxydationsprodukte dieser Säure eine zu heftige Wasserstoffentwicklung an der Kathode und somit eine Auflöckerung des Molybdänoxydes erschweren. Sodann verschwindet die Chlorwasserstoffsäure infolge ihrer Flüchtigkeit gleichsam automatisch in dem Maße, als es für die Elektrolyse erwünscht ist, indem die Temperatur des Elektrolyten mit fortschreitender Elektrolyse steigt, und die Azidität damit gleichlaufend sinkt. Letztere beträgt also ein Minimum, sobald auch der Molybdängehalt seinen geringsten Betrag erreicht. Dies ist deshalb so günstig, weil von dem Konzentrationsverhältnis  $(H^+) : (MoO_3^{''})$  die quantitative Reduktion des  $MoO_3^{''}$ -ions abhängt.

Da alles auf diesen Quotienten ankommt, so folgt ohne weiteres, dass bei grösserem Molybdängehalte auch mehr Chlorwasserstoffsäure zugesetzt werden kann. Für die bisher angewandte Menge von rund 0,15—0,20 g  $MoO_3$  wurde, um es vorwegzunehmen, eine untere Grenze von 0,2 ccm HCl (1,19) und eine obere von 0,33 ccm ermittelt.

Tabelle III.

Schnelle Fällung, 0,2—0,25 ccm konz. HCl (1,19), Anfangstemperatur 20°, 3,5—4,0 Amp., 600—800 Umdrehungen der Anode<sup>1)</sup>, Dauer 25 Minuten.

Nr.	Angew. Salz g	Ge- wogenes $MoO_3$ g	Berech- netes $MoO_3$ g	Differenz mg	Angew. NaOH $\frac{1}{2}$ -n ccm	Berechn. NaOH $\frac{1}{2}$ -n ccm	Temperatur u. Dauer des Erhitzens	Bemerkungen
1.	0,1973	0,1605	0,1608	— 0,3	4,5	4,46	bis 425° 2 Std.	Platinwiderstandsofen
2.	0,2240	0,1830	0,1826	+ 0,4	5,05	5,08	400° 2 Std.	"
3.	0,1995	0,1630	0,1627	+ 0,3	4,5	4,53	"	"
4.	0,2270	0,1850	0,1851	— 0,1	5,15	5,14	"	"
5.	0,2365	0,1930	0,1928	+ 0,2	5,40	5,36	400° 2 Std.	"
6.	0,2070	0,1685	0,1688	— 0,3	4,70	4,68	400° 3 Std.	"
7.	0,1945	0,1591	0,1586	+ 0,5	4,45	4,42	400° 2 Std.	desgl., Korbanode

1) Als Anodenmetall diente Platiniridium.



Tabelle III enthält eine Reihe unter gleichen Bedingungen ausgeführter Versuche. Der Elektrolyt enthielt 0,2—0,25 *ccm* konzentrierte HCl (1,19) auf 120 *ccm* Gesamtvolumen. Die Stromstärke betrug 3,5 bis 4,0 Ampère, während die Spannung je nach der Umdrehungsgeschwindigkeit der scheibenförmigen Anode<sup>1)</sup> und dem Temperaturzustande des Elektrolyten zwischen 18 und 30 Volt variierte. Die Abscheidungsdauer betrug 25 Minuten. Angesichts dieser Spannung wurden die Elektrolysen an das Gleichstromnetz von 110 Volt angeschlossen. Zur Regulierung diente ein System parallel geschalteter Kohlenfadenlampen<sup>2)</sup>.

Die Tabelle enthält neben den Werten der Wägung diejenigen der Titration mit  $\frac{1}{2}$ -normaler Natriumhydroxydlauge, verglichen mit den aus dem gewogenen Molybdäntrioxyd berechneten Zahlen. Zur Ausführung der Titration wurde das gewogene Molybdäntrioxyd in der Platinschale unter Zusatz von etwa 20 *ccm* Wasser mit einer abgemessenen Menge Natriumhydroxyd unter schwachem Erwärmen, bei gut bedeckter Schale gelöst. Die Lösung wurde ohne Verlust in ein Becherglas von etwa 200 *ccm* gespült, auf etwa 80 *ccm* gebracht, mit 3 bis 4 Tropfen Lackmustinktur versetzt und mit eingestellter  $\frac{1}{2}$ -normaler Schwefelsäure bis zum deutlichen Farbumschlage blau in rosa titriert. Ein schnelles Titrieren ist für die Erzielung eines scharfen Umschlages sehr günstig. Das Ausgangsmaterial war, wie in den letzten Versuchen, Ammoniummolybdat.

Wie man aus der Tabelle ersieht, betrug der Titrationsfehler gegenüber der Berechnung im Durchschnitt nur 0,01 *ccm* pro Titration. Nach theoretischer Berechnung würde eine Beimengung von nur 0,15 *mg* Molybdänoxyd  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  in 0,2000 *g* Molybdäntrioxyd einen Titrationsfehler von — 0,05 *ccm* für den Versuch bedingen, während ein Verlust an Molybdäntrioxyd durch Verflüchtigung ebenfalls einen negativen Fehler, und zwar von 0,05 *ccm* pro 2 *mg* verflüchtigte Substanz, im Gefolge hätte. Wenn auch die Titration infolge des Einflusses des Kohlendioxydes der Luft und der Alkalilauge eher zu hohe als zu niedere Zahlen ergibt, so lässt sich jedoch der daraus entspringende Fehler bei vorsichtigem Arbeiten nach Seubert und Pollard auf ein ganz unbedeutendes Minimum reduzieren<sup>3)</sup>. Die gefundene Über-

1) Vergl. A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden 1908, S. 67.

2) Ibid. S. 81.

3) l. c. S. 298.

einstimmung der Titrationswerte mit einander und der Berechnung kann mithin als ein weiterer Beweis für die Brauchbarkeit des Erhitzungsverfahrens angesehen werden.

Um den Einfluss der Stromstärke auf Verlauf und Resultat der Elektrolyse zu erkennen, wurde in 3 Versuchen die Stromintensität, unter sonst gleichen Bedingungen, wie früher, auf 2,5 Ampère reduziert. Hierbei erhöhte sich die Dauer der Abscheidung auf 35 Minuten. Auch gerät der Elektrolyt hier weniger stark ins Sieden als bei den bisherigen Versuchen. Die erhaltenen Gewichte an Molybdäntrioxyd stimmen gut mit den Einwägen überein (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Bedingungen für die Elektrolyse wie in Tabelle III, jedoch nur 2,5 Amp.  
Dauer 35 Minuten.

Nr.	Angew. Salz g	Ge- wogenes MoO <sub>3</sub> g	Berech- netes MoO <sub>3</sub> g	Differenz mg	Tempe- ratur	Dauer des Erhitzens	Bemerkungen
1.	0,2204	0,1800	0,1797	+ 0,3	400°	2½ Stunden	Ofen mit Platin- drahtbewickelung
2.	0,2030	0,1655	0,1654	+ 0,1	400°	3 "	"
3.	0,2201	0,1798	0,1794	+ 0,4	400°	2 "	"

#### Einfluss der Säurekonzentration.

Um zu sehen, ob die Konzentration an Chlorwasserstoff, unbeschadet der Elektrolyse, verringert werden könne, wurden bei 3 Elektrolysen nur 0,13 *ccm* konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (1,19) zugegeben. Die Folge hiervon war, dass das Molybdänsesquioxhydhydrat lange vor Beendigung der Elektrolyse von der Platinschale abblätterte. 0,2 bis 0,25 *ccm* konzentrierte Salzsäure sind demnach etwa als die zulässige untere Grenze anzusehen.

Um den Einfluss einer Erhöhung der Salzsäurekonzentration zu prüfen, wurden nunmehr in einer Serie von Versuchen 0,33 *ccm* konzentrierter Chlorwasserstoffsäure pro Elektrolyse verwandt. Tabelle V enthält die so erzielten Ergebnisse. Sämtliche Zahlen zeigen eine ausgesprochene, aber noch zulässige Differenz nach unten.

Tabelle V.

Bedingungen für die Elektrolyse wie in Tabelle III, jedoch  
0,33 ccm HCl (1,19) 2,5 Amp. Dauer 35 Minuten.

Nr.	Angew. Salz g	Ge- wogenes Mo O <sub>3</sub> g	Berech- netes Mo O <sub>3</sub> g	Differenz mg	Angew. NaOH 1/2-n ccm	Berechn. NaOH 1/2-n ccm	Temperatur, Dauer des Erhitzens	Bemerkungen
1.	0,2307	0,1878	0,1881	— 0,3	—	—	400° 2 Std.	Ofen mit Platin- drahtbewickelung
2.	0,1980	0,1613	0,1614	— 0,1	—	—	400° 1 1/2 Std.	„
3.	0,2010	0,1636	0,1638	— 0,2	—	—	„	„
4.	0,1975	0,1605	0,1610	— 0,5	4,6	4,5	420° 2 Std.	„
5.	0,2061	0,1678	0,1680	— 0,2	—	—	400° 1 1/2 Std.	„
6.	0,1917	0,1560	—	—	—	—	400—410° 2 3/4 Stunden	Gelöst und nochmals gefällt Mo O <sub>3</sub> g 0,1556
7.	0,2004	0,1634	—	—	4,6	4,54	400° 2 3/4 Std.	„

Den Einfluss einer weiteren Erhöhung der Salzsäurekonzentration veranschaulicht die Tabelle VI.

Tabelle VI.

Bedingungen für die Elektrolyse, wie in Tabelle V,  
jedoch 0,7—1,0 ccm HCl (1,19).

Nr.	HCl konzent. ccm	Angew. Salz g	Ge- wogenes Mo O <sub>3</sub> g	Be- rechnetes Mo O <sub>3</sub> g	Differenz mg	Temperatur Dauer des Erhitzens	Bemerkungen
1.	0,7	0,1945	0,1387	0,1585	— 19,8	400° 2 Std.	Elektrolyt ent- hält noch Mo
2.	1,0	0,2041	0,0766	0,1663	— 89,7	400° 1 1/2 Std.	„
3.	1,0	0,2006	0,0611	0,1635	— 102,4	400° 1 1/2 Std.	„

Sie lehrt, dass Salzsäurekonzentrationen von 0,7—1,0 ccm konzentrierter Säure auf 120 ccm Volumen die Fällung des Molybdäns ganz unvollständig machen. Da nach Tabelle V schon bei 0,33 ccm konzentrierter Salzsäure eine deutliche Neigung zur unvollständigen Abscheidung besteht, so stellt diese Konzentration für 2,5 Ampère und 0,15 g Molybdäntrioxyd die obere Grenze des Säurezusatzes dar.

**Einfluss der Molybdänkonzentration.**

Bei den bisherigen Versuchen gelangten pro Versuch Mengen von Molybdäntrioxyd zwischen rund 0,12 und 0,2 g zur Anwendung. Es blieb noch festzustellen, ob auch kleinere wie grössere Mengen Molybdän mit der gleichen Genauigkeit abgeschieden und in Trioxyd übergeführt werden können. Wie die nächste Tabelle zeigt, ist dies für kleinere Metallmengen wirklich der Fall.

Tabelle VII.

Bedingungen der Elektrolyse, wie in Tabelle V, jedoch andere Mengen Molybdän.

Nr.	H Cl konzent. <i>ccm</i>	Angew. Salz <i>g</i>	Ge- wogenes Mo O <sub>3</sub> <i>g</i>	Be- rechnetes Mo O <sub>3</sub> <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>	Temperatur Dauer des Erhitzens	Bemerkungen
1.	0,33	0,0496	0,0404	0,0404	± 0	400° 1 $\frac{1}{4}$ Std.	
2.	0,33	0,1009	0,0821	0,0822	— 0,1	"	
3.	0,33	0,2974	0,2404	0,2424	— 2,0	400° 1 $\frac{1}{4}$ Std.	
4.	0,33	0,3144	0,2534	0,2562	— 2,8	350° 20 Min.	Dauer d. Elektrolyse 45 Minuten

Grössere Mengen Molybdänsesquioxid lassen sich indes, wie Versuche 3 und 4 der Tabelle beweisen, nicht mehr so genau in Trioxyd überführen wie kleine <sup>1)</sup>. Die erhaltenen Gewichte zeigen einen kleinen Minderbetrag, der entweder einer Verflüchtigung von Molybdän oder aber einem Gehalt an niederen Oxyden des Molybdäns in dem Produkt der Auswage zugeschrieben werden kann, da die elektrolytische Abscheidung quantitativ verlief.

Eine unvollkommene Oxydation des Molybdäntrioxydhydrats, das sich nach E. F. Smith in seiner Zusammensetzung der Formel Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O nähert <sup>2)</sup>, erscheint uns am wahrscheinlichsten. Um zu sehen, inwieweit sich die Überführung des Molybdänoxyds in Trioxyd beschleunigen

<sup>1)</sup> Die systematische Prüfung dieser Erscheinung soll den Gegenstand einer zweiten Mitteilung bilden.

<sup>2)</sup> American chemical Journal **1**, 239 (1879/80). Durch einen besonderen Versuch konnten wir die hier angeführte Formel bestätigen.

lässt, haben wir in zwei weiteren Versuchen den Niederschlag vor dem Glühen Salpetersäure, beziehungsweise deren Dämpfen, ausgesetzt.

Ein von 0,2055 *g* Salz herrührender Niederschlag wurde in einen leeren Exsikkator gesetzt. Auf die Platinschale kam ein Glasdreieck zu stehen, auf dem sich ein mit rauchender Salpetersäure gefülltes Porzellanschälchen befand. Das Molybdänoxydhydrat wurde den Salpetersäuredämpfen während 4 Stunden bei geschlossenem Exsikkator ausgesetzt, alsdann zum Verdampfen der in der Platinschale kondensierten Salpetersäure erwärmt, schwach geglüht und gewogen. Es resultierten 0,1830 *g* Auswage, während sich für  $\text{MoO}_3$  0,1675 *g* und für  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  0,1884 *g* berechnen. Der so vorbehandelte Niederschlag wurde nunmehr in den 400° warmen Ofen gebracht. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen betrug das Gewicht 0,1686 *g* gegen 0,1675 *g* gemäß der Rechnung. Nach einer weiteren halben Stunde blieb das Gewicht konstant auf 0,1680 *g*. Die Titration verbrauchte 4,70 statt 4,66 *ccm*  $\frac{1}{2}$ -n-Natriumhydroxydlauge.

In einem zweiten Versuch wurde eine ungefähr gleiche Menge Oxydhydrat nach dem Vorgehen von Kollock und Smith mit Salpetersäure selbst behandelt. Die klare, gelbgrün gefärbte Lösung wurde abgedampft und auf einer Aluminiumplatte unter Dazwischensetzen eines Porzellanringes mit starker Bunsen-Flamme erhitzt.

Aus 0,1984 *g* Ammoniummolybdat wurden 0,1742 *g* Substanz erhalten. Nach weiterem,  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen ohne Anwendung des Porzellanringes sank das Gewicht auf 0,1644 *g*, während die Rechnung 0,1617 *g* Molybdäntrioxyd fordert.

Bei Wiederholung dieses Versuchs verminderte sich das Gewicht nur noch um 0,5 *mg*. Die als nahezu konstanter Wert erhaltene Zahl 0,1639 *g* entspricht keinem einfach zusammengesetzten Hydrat des Molybdäntrioxyds. Die Verbindung  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  verlangt beispielsweise 0,1819 *g*. Nach 1stündigem Erhitzen im elektrischen Ofen, jedoch auf 400°, sank das Gewicht auf die konstante Zahl 0,1624, die sich durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 450° nur noch um 0,4 *mg* verminderte.

Das 0,1620 *g* wiegende Molybdäntrioxyd wurde dann in bekannter Weise titriert. Verbrauch und Rechnung decken sich mit 4,5 *ccm*  $\frac{1}{2}$ -n-Natriumhydroxydlauge. Die Endprodukte beider Arbeitsweisen sind demnach in der Tat Molybdäntrioxyd.

Es ist zu hoffen, dass diese in den beiden letzten Versuchen verfolgte Arbeitsweise — Oxydieren und dann Erhitzen auf 400° — die Grundlage bildet für eine rasche und genaue Umwandlung grosser

Molybdänmengen, bei denen, wie gezeigt, das einfache Glühverfahren versagt. Dahin zielende Versuche sind dem Abschluss nahe.

Aus dem Gesagten geht also deutlich hervor, dass das bei der nassen Oxydation mit nachfolgendem Glühen nach Kollock und Smith erhältliche Endprodukt nur dann  $\text{MoO}_3$  ist, wenn man bis mindestens  $400^\circ$  erhitzt.

Gegenstand der zweiten Mitteilung soll sein: Festlegung der Bedingungen für die elektrolytische Abscheidung grosser Mengen Molybdänsesquioxidhydrat bis zu 1 g und darüber, Aufklärung der bei der Elektrolyse stattfindenden Vorgänge, Titration des Molybdäntrioxyds mit Hilfe eines durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmenden Indikators, die schnelle Umwandlung grosser Mengen Oxydhydrat in Molybdäntrioxyd und Ermittlung der Stabilitätsbedingungen für die Oxyde des Molybdäns und deren Hydrate.

Es ist uns ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Classen zum Schlusse zu danken für die Förderung, die er dieser Untersuchung bei jeder Gelegenheit angedeihen liess.

Aachen, März 1912.

Elektrochemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule.

---

## Über eine Methode zur Analyse von Platinlegierungen.

Von

**Dr. H. Arnold.**

Die Analyse von Legierungen, die aus Platin, Kupfer, Silber, Nickel und Eisen bestehen, ist nach den zur Zeit vorhandenen Verfahren sehr umständlich und zeitraubend. Man löst die Legierungen in Königswasser, raucht mit Salzsäure mehrere Male ab und kann nun zunächst das Platin von den übrigen Metallen auf zwei verschiedenen Wegen trennen. Einmal kann man das Platin durch Reduktionsmittel als Metall abscheiden, und zwar durch 24-stündiges Kochen mit Ameisensäure, wobei aber stets etwas Nickel und etwa vorhandenes Kupfer mitfallen. Ferrosulfat in alkalischer Lösung, das Platin schneller ausfällt, ist bei einer Gesamtanalyse nicht anwendbar, ebenso wenig die Reduktion mit Zink oder Magnesium in salzsaurer Lösung. Auch die zweite Methode, die Ansäuerung des Platins aus 5-prozentiger mineral-saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ist umständlich, da man zur voll-