

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. VIII. Heft.
 Chemical News. No. 934.
 Revue scientifique. No. 16, 17.

Durch Kauf:

Comptes rendus. T. LXXXV, No. 15—17.
 Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 226, Heft 1, 2.

Der Schriftführer i. V.:
 E. Salkowski.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Mittheilungen.

442. C. Rammelsberg: Ueber das Atomgewicht des Molybdäns
 und die phosphormolybdänsauren Salze.
 (Vorgetragen in d. Sitzung vom Verfasser.)

Das Atomgewicht des Molybdäns.

Berzelius' Versuche vom Jahre 1818 gaben, mit dem jetzt geltenden Atomgewicht von N und Pb berechnet, $Mo = 95.3$.

Svanberg und Struve erhielten durch Verwandlung von MoS_2 in MoO_3 im Mittel die Zahl 92.14; allein da die Grenzwerte von 10 Versuchen 97.1 und 90.5 sind, so hat schon Strecker mit vollem Recht bemerkt, dass die Zahl 92 kein grosses Vertrauen verdiene. Später hat Dumas angekündigt, Mo sei = 96, ohne jedoch factische Beweise mitzuthellen. Debray führte hierauf an, er habe sowohl durch Reduction der Säure in Wasserstoff, als auch durch die Analyse des Silbersalzes die Zahl 96 erhalten, jedoch auch Debray hat die Belege dafür nicht publicirt. Zuletzt hat auch Meyer $Mo = 95.8$ gefunden.

Somit scheint die Zahl 96, der die alte Bestimmung Berzelius' schon nahe kam, der Wahrheit besser zu entsprechen, als die vielfach benutzte 92. Für die nachfolgenden Versuche über die Phosphormolybdate war es jedoch wünschenswerth, das Atomgewicht des Mo mittelst eigener Versuche zu bestimmen. Durch Reduction der Säure in Wasserstoff zu Metall habe ich nun gleichfalls $Mo = 96.18$ erhalten und werde desshalb weiterhin die Zahl 96 benutzen.

Phosphormolybdänsaure Salze.

Berzelius fand die Löslichkeit der Molybdänsäure in Phosphorsäure. L. Gmelin entdeckte das unlösliche gelbe Ammoniaksalz, Svanberg und Struve analysirten dasselbe, glaubten aber, gleich wie Gmelin, sein Gehalt an Phosphorsäure sei unwesentlich. Diesen Irrthum berichtigte Sonnenschein. Da das Salz seitdem vielfach zur Entdeckung und Bestimmung der Phosphorsäure dient, ist es auch

oftmals analysirt worden, allein bis jetzt kennt man seine Zusammensetzung nicht mit Sicherheit, insofern nach den Versuchen von Sonnenschein, Seligsohn, Nutzinger, Spiess, Eggertz, Sopp und Debray $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 20$ bis $1 : 29$, $P_2O_5 : Am_2O = 1 : 2.4$ bis $1 : 5$ ist. Am meisten scheint man der Angabe Debray's vertraut zu haben, der jene Verhältnisse hier und bei dem Kalisalz $= 1 : 20$ und $1 : 3$ annimmt. Diesem Chemiker verdanken wir auch die Kenntniss der Phosphormolybdänsäure und verschiedener Salze, in denen beide Säuren in anderen Verhältnissen enthalten sind.

Veranlasst durch Versuche, über die Phosphorbestimmung im Roheisen u. s. w., habe ich versucht, zunächst die Zusammensetzung der unlöslichen, gelben Salze und der aus ihnen durch die Einwirkung von Alkalien entstehenden, farblosen und zum Theil krystallisirten Phosphomolybdate festzustellen.

Gelbes phosphormolybdänsaures Ammoniak.

Zur Fällung dienten eine salpetersaure Lösung von krystallisirtem, molybdänsaurem Ammoniak und freie Phosphorsäure. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure seinen ganzen Wassergehalt. Es ist alsdann bei 100^0 beständig, entwickelt aber bei 120^0 schon etwas Ammoniak. Als Mittel mehrerer gut stimmender Versuche erhielt ich:

Molybdänsäure .	86.45
Phosphorsäure .	3.90
Ammoniumoxyd	3.25
Wasser	5.77
	<hr/> 100.37

Das Molekular-Verhältniss werden wir weiterhin erörtern.

Gelbes phosphormolybdänsaures Kali.

Zu seiner Darstellung wurde Molybdänsäure mit kohlen-saurem Kali geschmolzen, im Uebrigen wie vorher verfahren. Es gleicht im Ansehen ganz dem Ammoniak-salz, verliert aber das Wasser vollständig erst bei $120-140^0$; und erleidet dann selbst bei starkem Erhitzen keinen Verlust, so dass es für die Phosphorbestimmung dem Ammoniak-salz vorzuziehen ist. Unter den verschiedenen analytischen Methoden finde ich diejenige am besten, welche die Molybdän- und Phosphorsäure mittelst Quecksilberoxydulnitrat zunächst abscheidet.

Der Wassergehalt fand sich $= 5.48-5.92$ pCt.

Sieben Analysen gaben im Mittel:

Molybdänsäure	84.43
Phosphorsäure	3.78
Kali	6.86 (7.96) ¹⁾
Wasser	5.55
	<hr/> 100.62

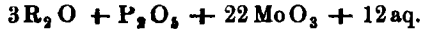
¹⁾ Maximum.

Vergleicht man nun die aus den analytischen Mitteln beider Salze folgenden Molekular-Verhältnisse, so erhält man:

	R ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃	H ₂ O
Ammoniaksalz	2.98	1	21.9	11.7
Kalisalz . . .	2.8	1	22.2	11.7

(3.1)

Also offenbar 3 1 22 12

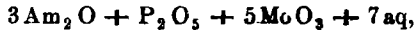


Durch Discussion von neun vorliegenden Analysen lässt sich zeigen, dass weder 20 noch 24 Mol. MoO₃ vorhanden sein können, dass also Debray's Annahme der ersten Zahl nicht richtig ist.

Zu demselben Resultat hat eine Reihe von Versuchen geführt, bei welchen eine Lösung von phosphorsaurem Natron von genau bestimmtem Gehalt mit einer kalihaltigen, sauren Molybdänlösung gefällt und der bei 140° getrocknete Niederschlag gewogen wurde.

Verhalten der gelben Phosphomolybdate zu den Alkalien.

Längst bekannt ist die Löslichkeit des Ammoniaksalzes. Aus der Lösung in Ammoniak krystallisirt ein farbloses Salz, welches Zenker schon 1853 beschrieben und untersucht hat. Man erhält dasselbe noch leichter aus molybdänsaurem Ammoniak, Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak. Die dünnen Prismenaggregate sind leicht löslich; ihre Analyse führte zu

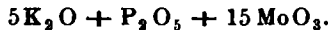


was mit Zenker's Resultaten genau übereinstimmt.

Durch Zusatz einer Säure fällt aus der Lösung sogleich wieder das gelbe Salz nieder, allein in dem Filtrat bleibt stets eine gewisse Menge Molybdänsäure, natürlich neben Phosphorsäure und Ammoniak. Die ungleiche Menge der ersteren erlaubt weder unzweifelhaft daraus die Zusammensetzung des gelben Salzes abzuleiten, noch den Verlauf des Prozesses genau zu verfolgen.

Verhalten des Kalisalzes zu Kali.

Durch eine angemessene geringere Menge Kalilauge verwandelt sich das gelbe Salz in ein unlösliches, weisses, in einer grösseren Menge Kali löst es sich vollständig auf. Das weisse, unlösliche Salz ist im getrockneten Zustande



Durch Säuren wird es sogleich wieder in das gelbe Salz verwandelt, jedoch erhält man nicht immer dieselbe Menge von diesem; im Filtrat scheinen K₂O, P₂O₅ und MoO₃ in dem Molekularverhältniss 6:1:12 zu stehen.

Die Flüssigkeit, welche bei der Bildung dieses Salzes erhalten wird, scheidet beim Erhitzen eine grosse Menge dreifach molybdänsauren Kalis K₂Mo₃O₁₀ in käsigen Flocken ab.

Das soeben beschriebene amorphe, weisse Salz löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge auf, und giebt beim Verdunsten Krystallrinden von normaler, molybdänsaurem Kali K_2MoO_4 , welche ein wenig Phosphorsäure enthalten.

Debray giebt an, dass aus dem gelben Kalisalz durch überschüssiges Kali ein dem Ammoniaksalz analoges mit 5 Mol. MoO_3 entstehe. Es gelang mir auf diesem Wege nicht, die Verbindung rein zu erhalten, wohl aber, indem ich 1 Mol. K_2CO_3 mit 2 MoO_3 schmolz und die Lösung mit Phosphorsäure versetzte. Nach dem Abdampfen bilden sich grosse, farblose, luftbeständige Krystalle, welche dem zweigliedrigen System angehören, Combinationen eines Rhombenoktaeders und seines Dodekaids, mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 0.72:1:0.715$, also nahezu viergliedrig sind; diese Krystalle verlieren beim Erhitzen Wasser und bestehen aus:

Molybdänsäure	56.00
Phosphorsäure	11.60
Kali	21.09
Wasser	10.62
	<u>99.31</u>

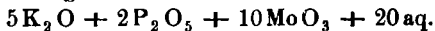
Sie sind also die gesuchte Verbindung.

Durch Säuren wird die Lösung unter Abscheidung des gelben Salzes zersetzt.

Löst man dreifach molybdänsaures Kali in möglichst wenig Kalilauge auf, und fügt ein wenig Phosphorsäure hinzu, so schiessen aus der concentrirten Lösung lange, weisse, glänzende Prismen an, welche rechtwinklig und durch ein Rhombenoktaeder vierflächig zugespitzt sind. Aus meinen Messungen folgt $a:b:c = 0.983:1:0.821$. Sie verlieren ihren Wassergehalt bei 120^0 und enthalten:

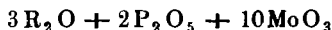
Molybdänsäure	56.40
Phosphorsäure	11.33
Kali	17.97
Wasser	14.30
	<u>100.</u>

Das Salz ist folglich



Es ist ohne Zweifel schon von Zenker erhalten worden, jedoch hat er bei gleichem Kali- und Wassergehalt nur 7.24 pCt. Phosphorsäure gefunden.

Auch Debray führt die Salze



auf, ohne sie jedoch zu charakterisiren.

Dass es von Säuren, unter Bildung des gelben Salzes zersetzt wird, bedarf kaum der Erwähnung; durch besondere Versuche fand ich,

	im Niederschlag	im Filtrat
MoO ₃	1	: 1.6
P ₂ O ₅	1	: 11.3
K ₂ O	1	: 8.1

Es scheint also, als wenn 5 Mol. des Salzes 1 Mol. des gelben liefern.

443. C. Rammelsberg: Ueber die Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Analyse von Garkupfer, sei es im Heerd oder im Flammofen (Raffinat) dargestellt, ist es von Wichtigkeit, einen Gehalt an Kupferoxydul zu bestimmen. Karsten¹⁾ hatte vorgeschrieben, das Kupfer mit einer Lösung von salpetersaurem Silber zu behandeln, welche das Oxydul unverändert lasse, so dass es in dem Gemenge mit Silber leicht zu bestimmen sei.

Schon vor langer Zeit hatte ich mich überzeugt, dass Karsten's Angabe ganz unrichtig sei, dass Kupferoxydul auf die Silberlösung kräftig einwirke, und ich hatte vorgeschlagen, den Gehalt an Kupferoxydul durch Glühen des Kupfers in Wasserstoffgas zu bestimmen²⁾.

Neuerlich hat Hampe in einer Abhandlung über die Analyse des Kupfers diese Reduction ebenfalls empfohlen. Da sie aber die gesammte Sauerstoffmenge angiebt, von welcher ein Theil auf Rechnung anderer Oxyde (z. B. Nickeloxyd) kommen könne, so schreibt er vor, eine neue Probe mit Silberauflösung zu behandeln, um aus dem Kupfergehalt des reducirten Silbers das Oxydul zu berechnen.

Nun hat H. Rose vor zwanzig Jahren³⁾ gefunden, dass bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Kupferoxydul sich neben Silber ein basisches Kupfernitrat fällt. Allein er hat weder die Zusammensetzung dieses Salzes noch das Verhältniss des in Form von normalem Nitrat aufgelösten Kupfers zu dem im Rückstand befindlichen festgestellt. Es ist klar, dass man ohne Kenntniss dieses Verhältnisses nichts über die Menge des Kupferoxyduls wissen kann. Deshalb habe ich diesen Punkt durch einige Versuche aufzuklären gesucht.

Eine gewogene Menge Kupferoxydul wurde mit einem Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung digerirt. In dem blauen Filtrat fanden sich, nach Entfernung des Silbers 28.8 pCt. des angewandten Kupfers. Von der Fällung wurde ein Theil geglüht; er hinterliess

¹⁾ System der Metallurgie 5, 267.

²⁾ S. meinen Leitfaden f. d. quant. Analyse. 2. Aufl., S. 233.

³⁾ Pogg. Ann. 101, 513.