

arbutin und Methylhydrochinon ein Zusammenhang; Schiff schien es auffallend, dass Methylarbutin denselben Schmelzpunkt wie Arbutin besitzt, da Methylhydrochinon (53°) sehr viel niedriger schmilzt als Hydrochinon (170°). Phenol schmilzt bei 42° und sein Glucosid bei 169° ; Salicylaldehyd ist eine Flüssigkeit und sein Glucosid schmilzt bei 170° ; Phloretin bei 180° und sein Glucosid bei 110° . Diese Beispiele genügen schon zu zeigen, dass von obenerwähntem Zusammenhang nicht die Rede sein kann.

Pufts College, Mass., Vereinigte Staaten von Amerika.

383. Otto Freihr. v. d. Pfordten: Zur Reduktion der Molybdänverbindungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

In seinen Untersuchungen über das Uran hat sich Clemens Zimmermann¹⁾ gelegentlich der Besprechung der Reduktion der Uranylalze die Anwendung der daselbst beschriebenen Methoden auf die Reduktion von Molybdän- und Wolframverbindungen vorbehalten. Derselbe hatte die Güte mir diese Arbeit zu übertragen, deren Resultate betreffs des Molybdäns ich hier kurz mittheilen werde, während sie an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen.

Ueber die Reduktion der Molybdänverbindungen durch Zink auf nassem Wege und die nachfolgende Titration mit Kaliumpermanganat lagen bisher die widersprechendsten Angaben vor. Pisani²⁾ deutete dieselbe zuerst in einer kurzen Bemerkung ohne alle Zahlenbelege an. Rammelsberg³⁾ machte einen einzigen Versuch in salzsaurer Lösung, der ein annähernd auf Reduktion zu Molybdänesquioxid stimmendes Resultat ergab. Gestützt auf diese beiden Notizen nahm Fresenius⁴⁾ die Methode in sein Lehrbuch der quantitativen Analyse auf. Jedoch schienen Werncke's⁵⁾ ausführliche Versuche in schwefelsaurer Lösung die Unbrauchbarkeit derselben zu beweisen. Im gleichen Jahr empfahl sie nochmals Macagno⁶⁾; jedoch Schiff⁷⁾ wies die Unge-

1) Ann. Chem. Pharm. 213, 314.

2) Compt. rend. 59, 301 (1864).

3) Poggend. Ann. 127, 281 (1866).

4) 6. Auflage, S. 379 (1875).

5) Zeitschr. f. analyt. Chemie 14, 1 (1875).

6) Gazzetta chimica italiana 4, 467 (1874).

7) Diese Berichte VIII, 258.

nauigkeit seiner Angaben nach. So war weder das Produkt der Reduktion der Molybdänsäure auf nassem Wege, noch die Anwendbarkeit einer darauf gegründeten Bestimmungsmethode sicher festgestellt. Die in salzsaurer Lösung angestellten Versuche konnten ohnehin keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da bisher dem bekannten störenden Einfluss der Salzsäure auf die Titration mit Kaliumpermanganat mit Nichts gesteuert werden konnte. Diesem Uebelstand ist nunmehr durch den von Zimmermann¹⁾ angegebenen Zusatz von Mangansulfat bei der Titration gänzlich abgeholfen und es liessen sich daher von einer erneuten Prüfung der Reduktionsvorgänge genauere Resultate erwarten.

Gewichtsanalytische Methoden.

Behufs Feststellung der Zusammensetzung des zu den Versuchen anzuwendenden Molybdänsalzes wurden die wichtigsten gewichtsanalytischen Methoden, welche hierfür zu Gebote stehen, einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Das Präparat bestand aus dem käuflichen, mehrmals umkrystallisirten Ammoniummolybdat von der Formel $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die besten Resultate lieferte mir die im Princip von Rammelsberg²⁾ angegebene Methode der Reduktion der Molybdänsäure zu Metall im Wasserstoffstrom. Dieselbe wurde dahin vereinfacht, dass die Reduktion in einem Rose'schen Tiegel, oder besser, einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel durch Glühen mit einem guten Gasgebläse bewerkstelligt wurde. Das Ammoniumsalz wird zuerst in einem Luftbad auf 170° erwärmt; später unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln reducirt. Für Mengen von 0.2 g Metall benötigt man circa halbstündiges Glühen; die erhaltenen Zahlen sind absolut scharf.

Berechnet 54.36 pCt. Metall; gefunden 54.38 — 54.39 pCt.

Auch in Verbindung mit der Fällung der Molybdänsäure durch Mercuronitrat³⁾ ist diese Methode sehr empfehlenswerth; der gelbe krystallinische Niederschlag wird bei 100° getrocknet und wie das Ammoniumsalz reducirt.

Berechnet 81.55 pCt. MoO_3 ; gefunden 81.4 — 81.7 pCt.

Die von Liechti und Kempe⁴⁾ beschriebene Methode der Fällung mit Schwefelammonium und Reduktion des erhaltenen Trisulfids zu Disulfid liefert zwar gute Resultate, ist jedoch ziemlich zeitraubend und der richtige Endpunkt der Reduktion ist für MoS_2 nicht so scharf zu erkennen wie für das Metall.

Berechnet 81.55 pCt. MoO_3 ; gefunden 81.4 — 81.7 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 779.

²⁾ l. c.

³⁾ H. Rose, Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. II, 356 (1871).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 344.

Die mittelst dreier Methoden erhaltenen Zahlen stimmen demnach völlig überein und das Präparat durfte als genau nach obiger Formel zusammengesetzt betrachtet werden.

Reduktion der Molybdänsäure.

Im Allgemeinen wird die Molybdänsäure durch Zink in salz- und schwefelsaurer Lösung gleich weit reducirt. Die Versuche wurden sämmtlich in kleinen Kölbchen mit Kautschukventilen ausgeführt. In schwefelsaurer Lösung geht die Reduktion langsamer vor sich; daher sind hier die Farbenübergänge am besten zu erkennen; die anfangs farblose Lösung wird gelb, grün, roth, dunkelgrün und endlich nach circa 2 Stunden dunkel-rothbraun. Der letzte Farbenwechsel wird nur bei Anwendung sehr kleiner Mengen Substanz erreicht; bei grösseren entsteht lediglich die grüne Lösung, welche Werncke, der mit beträchtlichen Quantitäten arbeitete, für das Endprodukt der Reduktion hielt. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure zeigen sich die gleichen Farbenerscheinungen, nur rascher; und auch hier ist die Reduktion grösserer Mengen unvollständig. Dieselbe ist jedoch rasch und leicht durch Anwendung 27procentiger Salzsäure zu erreichen, wobei sich noch 0.4 g Ammoniummolybdat in circa 15—20 Minuten reduciren lassen; die Lösung wird jedoch am Schlusse nicht braunroth, sondern gelb, oft mit einem Stich ins Rothe. Führt man nun die Titration mit Permanganat auf die übliche Weise aus, indem man die Flüssigkeit nach dem Ausgiessen aus dem Reduktionskölbchen titrirt, so ergiebt die gelbe wie die braunrothe Lösung übereinstimmende, einer Reduktion zu Sesquioxyd entsprechende Zahlen. Die grüne Lösung dagegen giebt den theoretischen sehr nahe stehende, dieselben jedoch nie erreichende Resultate, wie sie auch Werncke erhalten hat. Hierdurch war die Möglichkeit des Vorhandenseins eines niederen Oxyds in der reducirten Lösung nicht ausgeschlossen, da durch den Zutritt der Luft eine Oxydation hätte stattfinden können. Dieselbe ist gänzlich vermieden durch die von Zimmermann¹⁾ angewandte Methode, welcher die noch heisse, reducirte Lösung in überschüssiges Permanganat einträgt und mit einer empirischen Ferrosulfatlösung zurücktitrirt. Es zeigte sich nun in der That, dass die rothbraunen und gelben Lösungen, welche, bei Luftzutritt titrirt, auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen ergeben, noch weiter reducirt sind.

Die übereinstimmenden Resultate ergeben für diese Reduktionsstufe der Molybdänsäure die Formel $\text{Mo}_5\text{O}_7 = 2\text{Mo}_2\text{O}_3 + 1\text{MoO}$. Das Endprodukt der Reduktion der Molybdänsäure auf nassem Wege ist daher nicht das Sesquioxyd Mo_2O_3 , sondern ein Suboxyd, welches

¹⁾ l. c. S. 304.

jedoch bei der Berührung mit Luft momentan in Sesquioxid übergeht.

1 ccm $K Mn O_4$	=	0.0003776	Sauerstoff
1 ccm Salzlösung	=	0.01005	Salz
1 ccm »	=	0.0081959	$Mo O_3$.
Schwefelsäure	enthielt	$7\frac{1}{2}$ pCt.	$H_2 SO_4$
Salzsäure	»	27	» HCl .

Versuche	Salz- lösung	H Cl	$H_2 SO_4$	$K Mn O_4$	Procente Sauerstoff
1 — 3	5	40	—	19.3 — 19.4	17.78 — 17.87
4 — 6	5	—	60	19.3 — 19.4	17.78 — 17.87
7 — 8	10	40	—	38.6 — 38.7	17.78 — 17.82
9 — 10	20	60	—	77.2 — 77.3	17.78 — 17.80

Berechnet für

$Mo_2 O_3$ 16.66 pCt.

$Mo_5 O_7$ 17.77 »

$Mo_3 O_4$ 18.5 »

Massanalytische Methode.

Auf die im Vorhergehenden besprochene Reduktion der Molybdänsäure in salzsaurer Lösung lässt sich eine maassanalytische Bestimmungsmethode derselben gründen. Man titirt zu diesem Zwecke bei Luftzutritt auf die übliche Weise, wodurch das gebildete Suboxyd in Sesquioxid übergeht, welch' letztere Reduktionsstufe man den Berechnungen zu Grunde legt. Das in wenig Wasser gelöste Salz wird mit ungefähr 60 ccm 27 procentiger Salzsäure versetzt, und hierzu fügt man 8 — 10 g Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Hat die Lösung die gelbe Farbe angenommen, wozu oft ein Erwärmen unnötig ist, so kühlt man das Kölbchen ab, bevor alles Zink verbraucht ist, und spült seinen Inhalt in eine Porcellanschale, in welcher sich Wasser, verdünnte Schwefelsäure und Manganosulfatlösung in der von Zimmermann angegebenen Concentration befinden. Man lässt sofort aus einer Pipette eine grössere Anzahl Cubikcentimeter Permanganat zufließen und titirt dann, zuletzt unter starkem Umrühren, bis zum Eintritt einer rosa Färbung. Die erhaltenen Resultate sind genau.

1 ccm $K Mn O_4$ = 0.000752185 Sauerstoff

1 » » = 0.00451311 $Mo O_3$.

Concentration der Säuren wie oben.

No.	Salz	K Mn O ₄	Procente Mo O ₃
1	0.05025	9.1	81.73
2	0.1005	18.1	81.28
3	0.05025	9.1	81.73
4	0.1005	18.2	81.73
5	0.15075	27.2	81.43
6	0.2010	36.2	81.28
7	0.2205	39.8	81.46
8	0.1565	28.2	81.32
9	0.1142	20.6	81.40
10	0.3453	62.4	81.56
11	0.2713	48.9	81.35
12	0.3125	56.5	81.60
13	0.3289	59.6	81.78
14	0.2868	51.9	81.67

Berechnet 81.55 pCt. Mo O₃.

384. Otto Freih. v. d. Pfordten: Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure.

(Eingegangen am 7. August.)

Auf die in der vorigen Mittheilung besprochene Methode der maassanalytischen Bestimmung der Molybdänsäure lässt sich ein Verfahren zur Phosphorsäurebestimmung gründen. Zu diesem Zweck empfahl schon Macagno¹⁾ die Reduktion der Molybdänsäure; seine Versuche wurden jedoch als ungenau von Schiff²⁾ zurückgewiesen. Ueber eine praktische Anwendung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden. Nachdem nun jetzt die Bedingungen der Reduktion der Molybdänsäure genau festgestellt sind, lässt sich auch eine sichere Methode auf dieselbe gründen. Man verfährt so, dass man den auf bekannte Weise erhaltenen, von beigemengter Molybdänsäure freien Niederschlag von phosphormolybdänurem Ammonium mit einer nahezu gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat auswäscht. Man löst denselben alsdann in Ammoniak, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, und verwendet von dieser Lösung so viel Cubikcentimeter zur Re-

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.