

186. Otto Freih. v. d. Pfordten: Reduktion der Molybdänsulfide.

(Eingegangen am 28. März.)

Zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure in sauren Lösungen fällt man sie bekanntlich mit Schwefelammonium unter Zusatz einer verdünnten Säure und reducirt das gebildete Trisulfid im Wasserstoffstrom zu Disulfid. Schon früher hatte ich die Beobachtung gemacht, dass diese Methode keine absolute Schärfe besitzt, da man, wie ich bei ihrer Besprechung angab¹⁾, »das erhaltene MoS_2 im Wasserstoff nicht übermässig glühen darf, weil sonst, besonders bei Anwendung eines Gebläses, das Gewicht constant und beträchtlich abnimmt, also partielle Reduktion zu Metall eintritt«. Diese Beobachtung kann ich nunmehr vollkommen bestätigen, da es mir gelungen ist, sowohl das Trisulfid als das Disulfid des Molybdäns durch Reduktion mit reinem und trockenem Wasserstoff in metallisches Molybdän überzuführen. Man kann diese Reduktion im Platin- oder Porzellanrohr, wie im sogenannten Rose'schen Tiegel mittelst des Glasgebläses, erreichen; das erhaltene Metall zeigte eine graue Farbe und gab keine Reaktion auf Schwefel mehr. Während bei der Reduktion der Säure ein geringer Sauerstoffgehalt des Metalls sich durch einen violetten Schimmer des Produkts anzeigt, erkennt man einen geringen Schwefelgehalt an einer schwärzlichen Färbung.

Mit diesen Angaben im Widerspruch steht eine frühere H. Rose's²⁾, dass das Disulfid im Wasserstoffstrom unverändert bliebe. Der Grund zu dieser Verschiedenheit der Resultate ist vielleicht in der Beschaffenheit des angewendeten Wasserstoffs zu suchen, den Rose wohl nur ungenügend getrocknet hatte.

Die Thatsache, dass das Endprodukt beim Glühen der Molybdänsulfide im Wasserstoffstrom das Metall ist, steht im Einklang mit der Beobachtung Riche's³⁾, dass Wolframdisulfid auf diese Weise ebenfalls Metall liefert. Auffallend erscheint dagegen, dass man nach Moissan⁴⁾ aus Chromsesquisulfid nicht das Metall, sondern das Monosulfid erhält, während die Verbindungen des Chroms sonst leichter reducirt werden, als die des Molybdäns und Wolframs⁵⁾. Würde man bei energischer Behandlung mit Wasserstoff auch aus Chromsulfid das Metall erhalten, so wäre eine neue Uebereinstimmung im Verhalten der genannten Elemente gefunden, da alsdann ihre Sulfide, wie die

1) Ann. Chem. Pharm. 222, 150.

2) Nach Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II, 2, 175.

3) Ann. chim. phys. [3] 50, 27.

4) Compt. rend. 90, 817.

5) Ann. Chem. Pharm. 222, 142.

Oxyde und Chloride, durch Reduktion mittelst Wasserstoff auf trockenem Wege die entsprechenden Metalle liefern würden. Beim Uran erhält man aus den Oxyden lediglich das Dioxyd, aus den Chloriden das Sesquichlorid; ob das Urandisulfid durch Wasserstoff nicht vielleicht in ein Sesquisulfid verwandelt wird, ist noch nicht untersucht worden.

Reduktion des Molybdänglanzes.

Nicht nur die künstlich dargestellten Schwefelverbindungen des Molybdäns sondern auch dessen in der Natur vorkommendes Sulfid, der Molybdänglanz, lässt sich durch Wasserstoff zu Metall reduciren. Natürlich erfolgt diese Umwandlung beträchtlich schwieriger als die der amorphen Sulfide.

Ich bewirkte die Reduktion des Molybdänglanzes in einem Platintiegel mit dem stärksten Feuer eines guten Gebläses bei starkem Wasserstoffstrom. Reducirt man dickere oder dünnere Blättchen, so tritt das Metall in Pseudomorphosen von grauer Farbe nach diesen auf. So erhielt ich aus 0.1488 g Glanz, der in drei ziemlich dicken Blätteraggregaten bestand, in 40 Minuten 0.1008 g Metall in denselben Formen wieder. Der Verlust an Schwefel betrug hier 32.3 pCt. statt 40 pCt. Das Innere der Stückchen war noch schwärzlich, die äusseren Schichten dagegen homogen grau gefärbt. Eine andere Portion, 0.4589 g., aus feineren Lamellen bestehend, wurde nach 1½ Stunden zu 0.2932 g Metall reducirt und verlor demnach 36.1 pCt. Schwefel. Auch hier konnte man erkennen, dass das Metall noch genau die Form des angewandten Minerals besass.

Feingebeutelter Glanz endlich gab fast genau den berechneten Schwefel ab: 0.3973 g verloren nach 3 Stunden (in mehreren Absätzen, in denen die Masse jedesmal mit dem Platinstab umgerührt wurde) 39.5 pCt. Schwefel statt 40 pCt.

Damit ist die Reduktion des Molybdänglanzes erwiesen.

Darstellung des metallischen Molybdäns.

Um das metallische Molybdän in grösseren Quantitäten rein zu erhalten, ist nur eine einzige Methode bekannt, nämlich die Reduktion der Molybdänsäure durch Wasserstoff. Durch Weissglühen der Molybdänoxyde im Kohlentiegel erhält man kein reines, sondern kohlenstoffhaltiges Metall; die übrigen angegebenen Bildungsweisen¹⁾ eignen sich nicht zur Darstellung irgend beträchtlicher Mengen. Es scheint mir nun, dass die Reduktion der Molybdänsulfide im Wasserstoffstrom einige Vortheile vor der entsprechenden der Oxyde bietet, während die Bedingungen in beiden Fällen die gleichen sind. Daher möchte ich als Darstellungsmethode des Metalls speciell die Reduktion des gefällt

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II, 2, 158.

Trisulfids an Stelle der bisher als Ausgangsmaterial gewählten Molybdänsäure empfehlen.

Um letztere absolut rein zu erhalten, muss man sie nach Debray¹⁾ in Platingefässen sublimiren und die dabei entstehende voluminöse Säure mittelst des Ammoniumsalses in dichte umwandeln. Dagegen kann man aus einem mehrfach umkrystallisirten molybdänsauren Salz leicht vollkommen reines, natürlich möglichst schwefelfreies Molybdänsulfid bekommen. Ferner erhält man nach L. Meyer und Haass²⁾ aus der Molybdänsäure nur schwierig ganz sauerstofffreies Metall, weshalb sie empfehlen, dieses durch Erhitzen im trockenen Chlorwasserstoffstrom von Sauerstoff zu befreien; Liechti und Kempe³⁾ haben dies auch ausgeführt. Eine ähnliche Maassregel ist bei der Reduktion der Sulfide nicht nöthig; auch kann man sich leicht davon überzeugen, ob das erhaltene Produkt gänzlich schwefelfrei ist.

Für manche Zwecke endlich, besonders zur Darstellung der Molybdänchloride (und ähnlicher Körper), erscheint die Gewinnung des nöthigen Metalls aus Sulfid auch desshalb vortheilhafter, weil in diesem Fall die geringste Spur Sauerstoff im Metall bei der nachherigen Behandlung mit Chlor zur Bildung von Oxychloriden Veranlassung giebt, während die bei minimalem Schwefelgehalt des Metalls entstehende geringe Menge Chlorschwefel sich leicht entfernen lässt.

Das durch völlige Reduktion der Sulfide erhaltene Metall gleicht im Aussehen ganz dem durch Reduktion der Oxyde erhaltenen, und beide Metallpräparate geben die für das Molybdän angegebenen Reaktionen. Nur habe ich beim Erhitzen derselben mit wenig concentrirter Schwefelsäure eine schön grün gefärbte Lösung erhalten, während die Handbücher der Chemie, wohl nach älteren Angaben, von braunen Massen oder Lösungen sprechen, die hierbei entstehen sollen. Diese grüne Flüssigkeit ist lange Zeit an der Luft beständig; ob sie, wie ich vermuthete, das Molybdän als Sesquioxyd oder als ein anderes Oxyd enthält, gedenke ich noch zu entscheiden.

Zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure.

Die bisher angeführten Thatsachen nöthigen zu einer erneuten Besprechung der von Liechti und Kempe⁴⁾ beschriebenen Methode zur Bestimmung der Molybdänsäure, welche in der Reduktion des aus

¹⁾ Compt. rend. 66, 732, wo er noch angiebt, dass das entstehende Metall das Porzellan der angewandten Röhre angreife. Dies kann man vermeiden, wenn man anstatt die Temperatur so hoch zu steigern, wie Debray, lieber die Reduktion etwas länger dauern lässt.

²⁾ Diese Berichte VI, 991.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 344.

⁴⁾ l. c.

saurer Lösung gefällten Trisulfids zu Disulfid mittelst Wasserstoff besteht. Für gewöhnliche analytische Zwecke erscheint sie auch jetzt noch vollkommen ausreichend; zumal da der nach der Vorschrift gefällte Niederschlag stark schwefelhaltig ist. Hiervon überzeugt man sich leicht, wenn man es versucht, ihn zu Metall zu reduciren, wobei man keine constanten Zahlen, oder ihn durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel zu befreien, wobei man kein reines Trisulfid erhält. Man hat also bei schwachem Erhitzen¹⁾, besonders wenn man keinen absolut trockenen Wasserstoff verwendet, keine Reduktion zu Metall zu befürchten. Vielleicht liesse sich zu analytischen Zwecken das Trisulfid auch durch Erhitzen im Kohlensäurestrom in Disulfid verwandeln.

In jedem Falle aber ist die Methode in dieser Form ziemlich zeitraubend. Dies rührt davon her, dass man genöthigt ist, den erhaltenen Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter zu sammeln und von dem alsdann bei derselben Temperatur getrockneten einen aliquoten Theil zu nehmen, weil man das Filter mit dem anhaftenden Theil desselben nicht veraschen darf, ohne eine Reduktion zu Metall befürchten zu müssen; beides lästige und zeitraubende Operationen.

Daher möchte ich selbst für einfache analytische Zwecke empfehlen, die besprochene Methode mit folgender Modifikation auszuführen: Der bei beliebiger Temperatur getrocknete Niederschlag wird möglichst vom Filter losgelöst und in den Tiegel gebracht; alsdann wickelt man dasselbe sorgfältig zusammen und verascht es am Platindraht. Die ganze Masse wird nun in einem Strom reinen und trockenen Wasserstoffs zu Metall reducirt. Man verwendet zweckmässig einen kleinen Platintiegel, obwohl es scheint, als würde derselbe durch öfteren Gebrauch bei dieser Operation früher brüchig als sonst; doch ist der Gewinn an Zeit und Mühe bedeutend, da die Reduktion im Porzellantiegel weit langsamer erfolgt. Das Auslöschen der Wasserstoffflamme bewirkt man am besten durch Anblasen des Tiegels mit Luft aus dem Gebläse bei fortgehendem Wasserstoffstrom. Dieses Verfahren bietet dann ein vollständiges Analogon zu der Ueberführung der Molybdänsäure in Metall und ich verweise daher bezüglich einiger Details nochmals auf meine Besprechung²⁾ letzterer Methode.

Zum Atomgewicht des Molybdäns.

Die gute Uebereinstimmung der von Liechti und Kempe³⁾ bei der Analyse der Molybdänchloride erhaltenen Resultate veranlassten damals Lothar Meyer, aus denselben das Atomgewicht des Mo-

1) *cf.* Ann. Chem. Pharm. 222, 151 »Begnügt man sich jedoch mit u. s. w.«

2) *l. c.* S. 147.

3) *l. c.*

lybdäns zu berechnen. Von diesen theilweise auch in sein neues Werk¹⁾ aufgenommenen Zahlen beziehen sich eine grosse Anzahl auf das bei der Reduktion des Trisulfids erhaltene zweifach Schwefelmolybdän. Nach dem bisher Gesagten glaube ich nun, dass dieser Theil der analytischen Ergebnisse Liechti und Kempe's zur Beurtheilung des Atomgewichts nicht herangezogen werden darf. Denn man kann wohl annehmen, dass dies nur in der Ueberzeugung geschehen ist, die Reduktion könne das Disulfid nicht überschreiten. Ein Zwischenstadium der Reduktion kann zwar bei bestimmten Verhältnissen, Temperatur u. s. w. längere Zeit beständig sein; allein es besteht doch mindestens keine Gewissheit darüber, ob diese Bedingungen absolut genau getroffen, resp. in unserm Fall nicht eine wenn auch noch so geringe partielle Reduktion zu Metall eingetreten war. — Behält man hiernach zur Beurtheilung des Atomgewichts des Molybdäns von der grossen Zahl der Analysen Liechti und Kempe's nur diejenigen bei, welche sich nicht auf die Bestimmung des Molybdäns als Disulfid beziehen, so kommen die Chlorbestimmungen in drei untersuchten Chloriden in Betracht. Diese ergeben Zahlen, aus welchen sich das Atomgewicht für $H = 1$ zu 95.60—96.23, im Mittel zu 95.92 berechnet.

Von anderen zuverlässigen Bestimmungen des Atomgewichts besitzen wir nur noch die durch Reduktion der Molybdänsäure zu Metall ausgeführten von Dumas, Debray und Rammelsberg. Die Mittel aus den von jedem Einzelnen erhaltenen Zahlen sind: 95.65, 95.3 und 96.18; daher das Gesamtmittel aus den Reduktionsversuchen Aller = 95.74. Dumas stellte die zu seinen Versuchen benutzte Molybdänsäure durch Rösten von natürlichem Schwefelmolybdän in Sauerstoff dar. Debray sublimirte sie, wie oben erwähnt, in Platingefässen; er giebt ferner an, dass der Beginn der Reduktion »stets von einem Mitführen von Materie begleitet sei, die einen rothen Ring über und vor dem Schiffchen (in dem Glasrohr) bildet. Man muss sorgfältig diese Materie aus dem Rohr herausbringen, indem man sie der successiven Einwirkung von Salpetersäure und Ammoniak unterwirft, und ihr Gewicht bestimmen, das nicht zu vernachlässigen ist«. Dumas hat Aehnliches nicht beobachtet; auch Rammelsberg giebt nichts über diesen Punkt an, wie überhaupt seine Bestimmung nur in einer beiläufigen Angabe mitgetheilt ist. — Leider scheinen endlich bezüglich der Zahlenangaben Debray's beim Druck Irrthümer vorgefallen zu sein, denn L. Meyer²⁾ hat beim Nachrechnen der Resultate andere Werthe bekommen, als in der Originalabhandlung angegeben waren.

¹⁾ L. Meyer und K. Seubert: Die Atomgewichte der Elemente; der Kürze halber verweise ich betreffs aller noch zu erwähnenden Bestimmungen des Atomgewichtes auf dieses Buch.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 364.

Im Hinblick auf diese Verhältnisse erscheint das Atomgewicht des Molybdäns noch nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt, als man bisher annehmen konnte, solange man sämtliche Versuche Liechti und Kempe's zur Entscheidung heranziehen durfte. Eine Neubestimmung desselben erscheint demnach keineswegs mehr unnöthig. Vielleicht dürfte es sich für eine solche empfehlen, vergleichende Versuchsreihen über die Reduktion des Molybdäntrioxyds und -trisulfids anzustellen und zwar kann man letzteres unbedenklich im Schiffchen und Rohr reduciren, während sich für die Molybdänsäure die Anwendung eines Platintiegels und der Vorsichtsmaassregel besser eignen, die ich am mehrfach genannten Orte angegeben habe und welche vor allen Verlusten durch Sublimation der Säure schützen.

187. L. Rügheimer: Methode zur Synthese von Chinolin-derivaten.

(Eingegangen am 26. März.)

In einer Notiz über Abkömmlinge der Malonsäure gab ich vor Kurzem¹⁾ der Hoffnung Ausdruck, dass es gelingen möchte, von den im Ammoniakrest durch aromatische Radikale substituirten Malonamidsäuren ausgehend zu Chinolinderivaten zu gelangen. Ich habe mich in der That nicht getäuscht; die genannten Säuren lassen sich mit Leichtigkeit durch Phosphorsuperchlorid in Abkömmlinge des Chinolins überführen.

Was zunächst die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Säuren, betrifft, so habe ich bereits in der oben citirten Notiz erwähnt, dass mir die Gewinnung der Malonanilsäure anfänglich Schwierigkeiten bereitete, dass ich jedoch schliesslich durch Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Malonsäure auf 105° eine Säure in grösserer Ausbeute erhalten konnte, welche bei 132° unter Zersetzung schmilzt und sehr wahrscheinlich Malonanilsäure — oder wie die Säure wohl besser genannt wird Malonanilidsäure — $C_6H_5NHCOCH_2COOH$, sei. In der That hatte der Körper einen Stickstoffgehalt von 8.12 pCt., während die gegebene Formel 7.82 pCt. verlangt, und scheint, soweit bis jetzt meine Erfahrungen reichen, die Methode der Gewinnung der Malonanilidsäure auch zur Herstellung ihrer Homologen geeignet zu sein.

Man erhitzt Anilin und Malonsäure in den angegebenen Mengenverhältnissen 1 Stunde in einem Salzbad auf 105°. Dabei erhält man eine zähflüssige Masse. Während der ganzen Dauer des Erwärmens

¹⁾ Diese Berichte XVII, 235.