

**422. Carl Friedheim und Hans Euler: Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 8. August.)

Wir theilen im Folgenden Vereinfachungen für die gewichts- und maassanalytische Bestimmung des Molybdäns mit.

**I. Gewichtsanalytische Methode.**

Man pflegt in neuerer Zeit die Bestimmung des Molybdäns und dessen Scheidung von den Alkalimetallen in der Weise vorzunehmen, dass man das betr. Salz in einem Strome trockner Chlorwasserstoffsäure bei 440° erhitzt, wobei die Alkalichloride zurückbleiben, während sich das Metall in Form des von Debray<sup>2)</sup> entdeckten Acichlorides  $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 (= \text{MO}_3, 2 \text{HCl})$  verflüchtigt. Wird dieses in Wasser aufgefangen, so lässt es sich, wie Debray gleichfalls bereits erkannt hat<sup>3)</sup>, durch einfaches Eindampfen in Molybdäntrioxyd überführen und als solches zur Wägung bringen<sup>4)</sup>.

Allgemein anwendbar ist diese elegante Methode leider nicht. Schon Péchard hat darauf hingewiesen, dass dies bei der Untersuchung von Ammoniummolybdaten nicht möglich ist<sup>5)</sup> und dem sei hinzugefügt, dass eigene Untersuchungen über Molybdate der Metalle<sup>6)</sup> gezeigt haben, dass immer dann, wenn das betr. Metallchlorid bei niederer Temperatur schmilzt, eine vollständige Verflüchtigung des Molybdäns nicht gelingt. In solchen Fällen muss man auf die alten Trennungs- bzw. Bestimmungsmethoden zurückgreifen: Wohl die gebräuchlichste derselben besteht darin, das Molybdän, sei

<sup>1)</sup> Vergl. H. Euler, Dissertation, Berlin 1895.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 46, 1101.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Péchard hat diese Methode 1892 (Compt. rend. 114, 173) mitgetheilt und gilt auch anderen (vergl. Smith und Oberholtzer, Zeitschrift anorg. Chem. 4, 236, und Smith und Maass, ebendort 5, 280) als Entdecker derselben. Dies ist jedoch nicht zutreffend, denn das Princip derselben ist bereits 1871 in Rose-Finkener's Handbuch, Bd. 2, S. 362 angegeben worden.

<sup>5)</sup> Weniger deswegen, weil, wie Péchard meint, die Lösung des Molybdänäichlorids durch Ammoniumchlorid verunreinigt wird — dieses liesse sich durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstören — als aus dem Grunde, weil beim Erhitzen der ammoniakhaltigen Substanz im Strom von Chlorwasserstoffsäure durch das entstehende Ammoniumchlorid niedere Oxyde und Stickstoffverbindungen des Molybdäns gebildet werden, welche sich nicht verflüchtigen. — Bei der Analyse von Ammoniummetallmolybdaten hat man nur nöthig, das Ammoniak durch gelindes Erhitzen in oxydirender Flamme auszutreiben, um dann die Methode ohne Weiteres anwenden zu können.

<sup>6)</sup> Ueber dieselben wird baldigst berichtet werden.

dies aus saurer Lösung unter Druck durch Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> oder aus sulfammoniakalischer Lösung durch verdünnte Säuren<sup>2)</sup>, als Sulfid abzuschcheiden, welches dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Disulfid übergeführt wird. Eine andere lässt das Metall durch Mercuronitrat fällen und das erhaltene Mercuromolybdat im Wasserstoffstrom zu Metall reduciren<sup>3)</sup> oder, nach Zusatz einer gewogenen Menge Bleioxyds und Glühen, aus der Differenz bestimmen<sup>4)</sup>.

Vielfache Untersuchungen haben gezeigt, dass beide Methoden Nachtheile besitzen. Das Disulfid wird bei nicht sorgfältiger Beobachtung der Temperatur<sup>5)</sup> leicht theilweise in Metall verwandelt<sup>6)</sup> und die Ueberführung des Mercurosalzes in Metall erfordert anhaltende und sehr hohe Glüh-temperatur<sup>7)</sup>. Aus diesem Grunde hat es nicht an Vorschlägen gefehlt die Bestimmungsmethoden zu vereinfachen und verbessern. Nun hat bereits Ullik<sup>8)</sup> erkannt, dass die noch jetzt vielfach verbreitete<sup>9)</sup> Ansicht, das Molybdäntrioxyd sei in Folge zu grosser Flüchtigkeit nicht zur Bestimmung des Metalls geeignet, irrig ist, dass vielmehr in Ammoniummolybdaten der Gehalt an Molybdäntrioxyd durch directes Erhitzen ermittelt werden könne<sup>10)</sup>. Deswegen suchten Hundeshagen<sup>11)</sup> sowie Friedheim und Meyer<sup>12)</sup> das Molybdänsulfid unmittelbar in das Trioxyd zu verwandeln. Ersterer benutzte dazu ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, rauchte die überschüssige Säure fort und wog das zurückbleibende Trioxyd, letztere oxydirten mit Königswasser, führten den Rückstand in Ammonsalze über und rauchen diese vorsichtig ab.

1) s. Milch, Dissertation, Berlin 1887, S. 14.

2) s. z. B. Rose-Finkener, 2, 357; Liechti u. Kempe, Ann. 169, 348; Bärwald, Dissertation, Berlin 1885, S. 23.

3) Rammelsberg, Pogg. Annal. 172, 284; von der Pfordten, Annal. 222, 148.

4) Seligsohn, Journ. prakt. Chem. 67, 472.

5) Nach Finkener (Bärwald, loc. cit. S. 24) wird die Reduction am Besten über einer Weingeistflamme (Dichte desselben 0.899) auf dem Berzeliusbrenner vorgenommen.

6) v. d. Pfordten führt es deswegen vollständig in Metall über, s. diese Berichte 17, 731.

7) s. von der Pfordten, diese Berichte 15, 1926.

8) Wiener Akad. Ber. 55, 2: 767 (1867).

9) s. z. B. Rose-Finkener 2, 356; v. d. Pfordten, Annal. 222, 146; Dammer's Handbuch 3, 600.

10) Auch Wernke (Z. analyt. Chem. 14, 11) bestätigt dies. Offenbar sind Péchard, welcher diese Methode der Bestimmung des Molybdäns in Ammoniumsalzen nochmals beschreibt (Comp. rend. 114, 174; Annal. Chim. et Phys. 1893, 1; 540), diese älteren Arbeiten unbekannt geblieben.

11) Zeitschr. analyt. Chem. 28, 141.

12) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 77.

Sind grössere Mengen von Molybdän zu bestimmen, so sind beide Methoden wegen der grossen Menge von zu entfernender Säure nicht anwendbar. In diesem Falle gelingt es, wie wir gefunden haben, das Molybdänsulfid durch directes Erhitzen in Molybdäntrioxyd zu verwandeln, wenn man folgendes Arbeitsverfahren einschlägt, wobei das beim Erhitzen des trockenen Sulfids stets eintretende, mit Feuererscheinung verbundene Decrepitiren vermieden wird.

Das aus sulfammoniakalischer Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff gefällte Molybdänsulfid wird nach vollständigem Absetzen abfiltrirt. Der Niederschlag wird zunächst mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser, dann mit einem solchen, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen. Das noch feuchte Filter wird in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und in demselben bei annähernd  $100^{\circ}$  getrocknet.

Nun wird vorsichtig bei bedecktem Tiegel erhitzt, bis keine Kohlenwasserstoffgase mehr entweichen<sup>1)</sup>, dann wird der Deckel abgenommen, zunächst die an der Tiegelwandung haftende Kohle bei möglichst niedriger Temperatur weggebrannt, und darauf unter langsamer Steigerung der Temperatur alles Sulfid in Trioxyd verwandelt: die Ueberführung ist vollendet, wenn kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Das erkaltete Molybdäntrioxyd wird hierauf in Ammoniak gelöst und durch Filtriren von etwa nicht veraschten Kohlentheilchen befreit, das Filtrat zur Trocknis gedampft, der Rückstand gelinde geglüht bis alles Ammoniak entwichen und er gleichmässig gelb gefärbt ist, und schliesslich das Molybdäntrioxyd gewogen.

Die Genauigkeit dieser Methode ergibt sich aus folgenden Zahlen:

5.9492 g reinstes, dreimal umkrystallisirtes Ammoniummolybdat  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $7\text{MoO}_3$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 81.55 pCt.  $\text{MoO}_3$ ) wurden zum Liter gelöst. Angewendet wurden zu jedem Versuch 50 ccm, enthaltend 0.24257 g.

Arbeitsweise:	$\text{MoO}_3$ gefunden in 50 ccm	
	g	in pCt.
Directes Verdampfen nach Ullik . . . . .	0.2428	100.11
	0.24295	100.17
Versetzen der Lösung mit Ammoniak, Zufügen von Ammoniumpolysulfid, Ansäuern mit HCl, Behandlung des Sulfids wie angegeben . . . . .	0.2430	110.19
	0.24285	100.13
Fällung mit $\text{H}_2\text{S}$ unter Druck, Behandlung des Sulfids wie angegeben . . . . .	0.2430	100.19
	0.2429	100.15

<sup>1)</sup> Das Trisulfid geht hierbei in Disulfid über (Gmelin-Kraut 2, 2; 76).

Die Brauchbarkeit der Methode ist ausserdem durch die Analysen zahlreicher Phosphor- und Arsenmolybdate<sup>1)</sup> sowie der Oxalomolybdate<sup>2)</sup> und der Molybdänsulfite<sup>3)</sup> erwiesen worden.

## II. Maassanalytische Bestimmungsmethode.

Auch für die maassanalytische Bestimmung des Molybdäns sind eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Der älteste rührt von Pisani<sup>4)</sup> her, ist wiederholt Gegenstand der Prüfung gewesen<sup>5)</sup> und durch von der Pfordten derart abgeändert worden, dass die äusserst stark chlorwasserstoffsäure Lösung des Molybdates durch Zink reducirt und durch Kaliumpermanganat nach Zusatz von Manganosulfat<sup>6)</sup> bei Luftzutritt titirt wird<sup>7)</sup>.

Für grössere Substanzmengen ist diese Methode nicht zu benutzen und gleichfalls einer nur beschränkten Anwendung fähig ist ein jüngst von Seubert und Pollard benutztes Verfahren<sup>8)</sup>, welches, ausgehend davon, dass normale Molybdate, gleich den Sulfaten, neutral reagiren, Molybdäntrioxyd und saure Molybdate der Alkalimetalle mit überschüssigem titirtem Kaliumoxydhydrat versetzt und nach Zufügen von Phenolphthaleïn mit Schwefelsäure zurücktitirt.<sup>9)</sup> Dasselbe ist nur für solche Molybdate ohne Weiteres anwendbar, deren normale Salze in Wasser löslich sind, d. h. für diejenigen der Alkalimetalle.<sup>10)</sup>

1) s. Friedheim, Zeitschr. anorg. Chem. 2, 314: 6, 27.

2) Rosenheim, Z. anorg. Chem. 4, 365.

3) Rosenheim, Z. anorg. Chem. 7, 181.

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

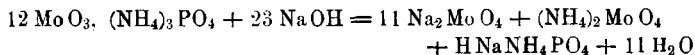
5) Besonders durch Wernke, Z. analyt. Chem. 14, 1 und v. d. Pfordten, diese Berichte 15, 192. An letztgenannter Stelle findet sich auch die übrige Literatur angegeben.

6) Zimmermann, Annal. 213, 304.

7) In der ursprünglichen Lösung befindet sich ein Oxyd  $\text{Mo}_5\text{O}_7$ , welches bei Luftzutritt sofort in  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  übergeht.

8) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 296.

9) Die Grundlage dieser Methode ist von Hundeshagen angegeben. Derselbe hat zuerst erkannt, dass in dem gelben Ammoniumphosphormolybdat die Menge der vorhandenen Säure durch Titration mit Basis und Phenolphthaleïn im Sinne der Gleichung

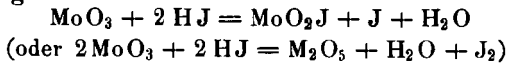


bestimmbar sei (Zeitschr. analyt. Chem. 28, 144 und 171, Chem.-Ztg. 1894, 506 und 547).

Dass durch Neutralisiren von NaOH mit  $\text{MoO}_3$  normales Molybdat entsteht, ist gleichfalls altbekannt (cfr. Gmelin-Kraut II, 2, 208, 215).

10) Das gilt auch für ein von Schindler (Zeitschr. anal. Chem. 27, 137) vorgeschlagenes Verfahren der Titration von löslichen Molybdaten mittels Bleiacetats unter Benutzung von Tannin als Indicator.

Allgemeinerer Anwendung fähig ist dagegen eine von Mauro und Danesi vorgeschlagene Bestimmungsmethode <sup>1)</sup>. Diese wiesen nach, dass Molybdäntrioxyd durch Jodwasserstoffsäure quantitativ im Sinne der Gleichung



reducirt wird und erhitzen deswegen das zu untersuchende Molybdat mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr in einer Kohlensäureatmosphäre bei 100°, worauf das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat in einer Schüttelflasche titrirt wird. <sup>2)</sup>

Auch bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich nach mehrstündigem Stehen ihren Angaben gemäss die Reaction quantitativ. —

Wir haben gefunden, dass sich diese Bestimmungsart unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln viel schneller und ebenso genau im Bunsen'schen Apparate, also durch Destillation der Substanz mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure durchführen lässt.

Erhitzt man aber das Gemenge der genannten Substanzen schnell, so wird in der Vorlage — jedenfalls deswegen, weil die entweichende Jodwasserstoffsäure sich mit dem Sauerstoff der im Kolbenhals bezw. Retortenbauch enthaltenen Luft theilweise umsetzt — zu viel Jod ausgeschieden (auf MoO<sub>3</sub> nach obiger Gleichung umgerechnet werden 101 bis 103 pCt. des angewendeten Trioxyds gefunden). Arbeitet man aber in der Art, dass man, bevor Jodwasserstoffsäure entweicht, die Reduction der Substanz bewirkt, d. h. füllt man nach Möglichkeit den über der Flüssigkeit befindlichen Raum mit Joddämpfen an, was durch sehr langsames Anwärmen des Kolbeninhaltes und möglichst kurzes Kochen gelingt, so findet man die theoretische Menge Jod.

Demgemäss ergibt sich für die Ausführung der Methode die folgende Arbeitsweise:

0.2—0.3 g des Molybdats werden im Zersetzungskolben des Bunsen'schen Apparates <sup>3)</sup> mit ca. 0.5—0.75 g Kaliumjodid und soviel Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.12 versetzt, dass

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 20, 507.

<sup>2)</sup> Kastner hat bereits (Gmelin-Kraut II, 2, 168) die Reducirbarkeit des Molybdäntrioxyds durch Jodwasserstoffsäure erkannt. Schulze hat durch Erhitzen desselben mit Kaliumjodid niedere Oxyde des Molybdäns dargestellt (Journ. prakt. Chem. 29, 440) und neuerdings haben Smith und Oberholtzer gezeigt, dass trockne Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte mit Molybdäntrioxyd unter Bildung jodfreier niederer Oxyde reagirt. Péchard hat (Compt. rend. 118, 804) aus der durch Kochen einer sauren Molybdatlösung mit Kaliumjodid erhaltenen Lösung Molybdändioxydhydrat hergestellt.

<sup>3)</sup> Es empfiehlt sich, die von Finkener (Mittheil. aus der kgl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1889, S. 159) vorgeschlagene Abänderung mit Glasschliff anzuwenden.

die Flüssigkeit etwa  $\frac{2}{3}$  des Kolbens einnimmt. Nach Verbindung mit dem Ableitungsrohr und Einführung desselben in die Vorlage wird der Kolbeninhalt äusserst langsam erwärmt und erst dann zum Sieden erhitzt, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen möglichst angefüllt und eben die Gefahr des Zurücksteigens eintritt. Ist das Jod vollkommen ausgetrieben, d. i. sind keine rothen Dämpfe mehr sichtbar und ist die Lösung hellgrün gefärbt<sup>1)</sup>, so wird die Destillation sofort unterbrochen und das von Kaliumjodid in der Vorlage absorbirte Jod mit Natriumthiosulfat titirt.

Als Ammoniumparamolybdat, dessen Gehalt an Molybdäntrioxyd durch vorsichtiges Erhitzen bis zum vollständigen Austreiben des Ammoniaks zu 81.49 pCt. ermittelt worden war, in dieser Weise untersucht wurde, ergab sich:

Angewandt g Molybdat	Gebraucht ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Gefunden	
		g $\text{MoO}_3$	pCt. $\text{MoO}_3$
0.2674	30.8	0.2184	81.71
0.4418	50.8	0.3601	81.51
0.4075	40.7	0.3317	81.40
0.3281	37.33	0.2644	81.85
0.4340	49.43	0.3502	81.69
0.4098	46.63	0.3304	81.67
0.4305	49.08	0.3478	81.78

$\left. \begin{array}{l} \text{1 ccm} \\ \text{0.00709 g} \\ \text{MoO}_3 \end{array} \right\}$

Unter Anwendung von reinem sublimirten Molybdäntrioxyd, welches vor Zusatz der Chlorwasserstoffsäure in Kaliumoxyhydrat gelöst wurde, wurden folgende Resultate erhalten:

Angewandt g $\text{MoO}_3$	Gebraucht ccm Thiosulfat	Gefunden	
		g $\text{MoO}_3$	pCt. $\text{MoO}_3$
0.2092	29.43	0.2086	99.71
0.2060	29.1	0.2066	100.29
0.2074	29.27	0.2075	100.05
0.2210	31.13	0.2207	99.87
0.3352	47.2	0.3349	99.91
0.4061	57.2	0.4056	99.88

<sup>1)</sup> Ueber die Natur des in der Lösung befindlichen Körpers wird später berichtet werden.

Die geschilderte Methode ist nur für die Analyse solcher Molybdate nicht anwendbar, deren Basen Salze bilden, die selbst durch Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zerlegt werden, also z. B. für diejenigen des Eisens. Sie erleichtert vielfach die bisher recht schwierige Analyse complicirt zusammengesetzter Verbindungen. In Silicomolybdaten lässt sich z. B. durch Anwendung derselben ohne Weiteres der Molybdängehalt bestimmen und in einer anderen Probe der Substanz durch Aufschliessen im Chlorwasserstoffsäurestrom Molybdän von Kieselsäure und Alkali trennen, also die beiden letztgenannten Körper ermitteln; in Phosphormolybdaten kann man in einer Probe die Menge des Molybdäns nach der geschilderten Methode, in einer anderen nach Hundeshagen (vgl. S. 2064) die Gesamtmenge der vorhandenen Säure, in einer dritten den Wassergehalt bestimmen und erfährt so in einfachster Weise die Zusammensetzung des Körpers. Eine weitere Anwendung derselben wird in der folgenden Arbeit besprochen werden.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N. Juli 1895.

---

**423. Carl Friedheim und Hans Euler:  
Maassanalytische Bestimmung von Molybdäntrioxyd und  
Vanadinpentoxyd nebeneinander<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 8. August.)

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Molybdän und Vanadin nebeneinander ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden: Nach Milch<sup>2)</sup> verfährt man am besten so, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der betreffenden Verbindung behufs Reduction des Vanadinpentoxyds zu Tetroxyd mit Methylalkohol kocht, darauf das Molybdän durch Schwefelwasserstoff, zuletzt durch Kochen unter Druck ausfällt, aus der Lösung den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vertreibt und filtrirt. Das Molybdänsulfid soll dann nach einer der in der vorigen Mittheilung erwähnten älteren Methoden zur Wägung gebracht werden<sup>3)</sup>. Das blaue, Vanadintetroxyd enthaltende Filtrat wird, falls nur Vanadin und event. Ammoniak zugegen sind, eingedampft und der Rückstand nach Oxydation mit Salpetersäure durch Glühen in Vanadinpentoxyd verwandelt und als solches gewogen. Sind dagegen feuerbeständige Basen vorhanden, so muss der

<sup>1)</sup> Vergl. H. Euler, Dissertation, Berlin 1895.

<sup>2)</sup> Dissertation, Berlin 1887.

<sup>3)</sup> Falls man es nicht vorzog, dasselbe wegen der Schwierigkeit der Bestimmung aus der Differenz zu ermitteln.