

### 535. Heinrich Biltz und Richard Gärtner: Gewinnung von geschmolzenem Molybdän.

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Geschmolzenes Molybdän wurde zuerst von Moissan<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Molybdän-Dioxyd oder -Trioxyd mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhalten. Bald darauf wurde es von Stavenhagen<sup>2)</sup> aus Molybdäntrioxyd auf aluminothermischem Wege erhalten, wobei dem Gemische von Molybdäntrioxyd und Aluminiumpulver zur Steigerung der Temperatur flüssige Luft beigegeben wurde. Die Ausbeute war aber nicht günstig, da sich die Hauptmenge des Molybdäntrioxyds seiner Flüchtigkeit wegen der Umsetzung entzog. Das Verfahren wurde von Rosenheim und Braun<sup>3)</sup> verbessert, sodass die Ausbeute zuweilen bis auf 90 pCt. stieg, häufig aber auch viel niedriger blieb. Nach ihrem Vorschlage wurde einmal die nicht überall bequem zur Verfügung stehende flüssige Luft vermieden; ferner wurde zur Mässigung der Umsetzungstemperatur dem reagirenden Gemische Flussspathpulver<sup>4)</sup> beigegeben, und schliesslich wurde, um die Temperatur längere Zeit hoch zu erhalten, der Tiegel aussen mit Thermit geheizt. Einige Versuche mit der Hälfte der von den Verfassern angegebenen Quantität lieferten uns Molybdänmetall, doch war die Ausbeute recht mässig.

Die aluminothermische Molybdändarstellung kann nun ausserordentlich vereinfacht werden, wenn man statt des flüchtigen Molybdäntrioxyds das nicht flüchtige Molybdändioxyd verwendet. Man kann dann ganz nach den üblichen aluminothermischen Vorschriften arbeiten. Molybdändioxyd wird bequem durch Reduction von Molybdäntrioxyd im Wasserstoffstrom erhalten, wobei man das Trioxyd in einem weiten Verbrennungsrohre im Verbrennungssofen auf mässige Rothgluth erhitzt, bis die zunächst reichliche Wasserdampfentwicklung nachgelassen hat. Molybdäntrioxyd gewinnt man am einfachsten durch schwaches Glühen von Ammoniummolybdat in einer Porzellanschale; aus 300 g Ammoniummolybdat wurden 240 g Molybdäntrioxyd und 210 g Molybdändioxyd gewonnen.

In einem in Sand eingebetteten Thontiegel wurde ein Gemisch von 80 g Molybdändioxyd und 21 g Aluminiumpulver in üblicher Weise

<sup>1)</sup> H. Moissan, *Compt. rend.* 116, 1225 [1893]; 120, 1320 [1895].

<sup>2)</sup> A. Stavenhagen, *diese Berichte* 32, 3065 [1899].

<sup>3)</sup> A. Rosenheim und H. J. Braun, *Zeitschr. für anorgan. Chem.* 46, 312 [1905].

<sup>4)</sup> Flussspath wurde zur Mässigung der Reaction zuerst von A. Stavenhagen und E. Schuchard empfohlen; *diese Berichte* 35, 909 [1902].

mit Entzündungsgemisch und Zündkirsche in Reaction gebracht; wir erhielten 52 g geschmolzenes Molybdän statt  $55\frac{1}{2}$  g (Ausbeute 93 pCt.). Bei Verwendung kleinerer Mengen (40 oder 60 g Molybdändioxyd) betrug die Ausbeute natürlich weniger und zwar 70—80 pCt.

Zur Analyse wurde das Metall in Salpeter-Salz-Säure gelöst, wobei ein wenig Kieselsäure ungelöst blieb. Aus dem Filtrate wurden Aluminium und Eisen mit Ammoniak und überschüssigem Ammoniumsulfid gefällt, und aus dem Filtrate davon das Molybdän durch Ansäuern, bezw. Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Endfiltrat abgeschieden; der Molybdänniederschlag wurde im Gooch-Tiegel gesammelt und nach gelindem Erhitzen im Wasserstoffstrom als Molybdädisulfid gewogen.

0.4190 g Sbst.: 0.0030 g  $\text{SiO}_2$ , 0.0020 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.6883 g  $\text{MoS}_2$ .  
 — 0.1218 g Sbst.: 0.0010 g  $\text{SiO}_2$ , 0.0010 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.1996 g  $\text{MoS}_2$ .  
 Gef.  $\text{SiO}_2$  0.7, 0.8,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  0.5, 0.8,  $\text{Mo}_2$  98.6, 98.3.

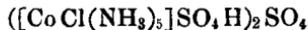
Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 536. Heinrich Biltz und Ernst Alefeld:

Zusammensetzung des sauren Chloro-pentammin-kobaltisulfats.

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Jørgensen<sup>1)</sup> hat ausser dem neutralen auch ein saures Sulfat der Chloro-pentammin-kobaltreihe beschrieben, dem er auf Grund von Analysen die complicirte Formel  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]_4\text{SO}_4(\text{SO}_4\text{H})_6$  beilegte. Wir stellten nach seiner vortrefflichen Vorschrift dies schöne Salz als ein einfaches Beispiel für ein Salz, dessen gesamtter Chlorgehalt complex gebunden ist, her, erhielten aber bei der Analyse abweichende Werthe, die zu der einfacheren Formel



führten.

Zur Chlor- und  $\text{SO}_4$ -Bestimmung wurden abgewogene Substanzproben mit einer starken Lösung von reinem Natriumhydroxyd gekocht und die beim Ansäuern mit Salpetersäure erhaltenen Lösungen zunächst mit Silbernitrat- und dann mit Baryumchlorid-Lösung gefällt. Kobalt wurde durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure und schwaches Glühen des Rückstandes, Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration bestimmt.

0.4274 g Sbst.: 0.2020 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.4534 g Sbst.: 0.2130 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.3186 g Sbst.: 0.1420 g  $\text{AgCl}$ , 0.3459 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3458 g Sbst.: 0.1556 g  $\text{AgCl}$ , 0.3743 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3298 g Sbst.: 50.38 cem  $\frac{n}{10}$ -Säure. — 0.3052 g Sbst.: 46.26 cem  $\frac{n}{10}$ -Säure.

<sup>1)</sup> S. M. Jørgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 210 [1878].