

# Über die maßanalytische Bestimmung von Molybdän.

Von

**E. Gagliardi und W. Pilz.**

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie  
der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 28. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Bei der Arbeit über die Abscheidung von Mo als  $\text{MoS}_3$  mit einem organischen Sulfidfällungsmittel sollte Molybdän, ausgehend vom Sulfid oder Oxyd, maßanalytisch bestimmt werden, da eine gravimetrische Bestimmung infolge der zu langen Zeitdauer nicht vorteilhaft schien. Es sollte, aufbauend auf Bekanntes, eine neue Methode ausgearbeitet werden, die einerseits der neuen Materiallage Rechnung trägt, andererseits aber analytisch genau und rasch durchführbar sein mußte.

Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Molybdän wurde von C. Schindler<sup>1</sup> angegeben. Der Autor verwendet Bleiacetat als Fällungsmittel und erkennt den Endpunkt durch Tüpfeln mit Tanninlösung, bzw. titriert einen Überschuß an Bleiacetat mit Molybdänlösung zurück. Dabei ist aber der Endpunkt nur unsicher feststellbar. Deshalb scheidet sie hier aus. Die umgekehrte Methode (Bestimmung von Blei mit Molybdat) ist heute noch in Gebrauch<sup>2</sup>.

Die anderen Methoden zur maßanalytischen Bestimmung von Molybdän laufen alle darauf hinaus, 6wertiges farbloses Mo zu 3wertigem grünen zu reduzieren und dasselbe mit Permanganat wieder rückzuoxydieren. Da das 6wertige Molybdation farblos ist, läßt sich der Endpunkt scharf erkennen und aus der Menge des verbrauchten Permanganats kann auf die ursprüngliche Menge an Molybdän geschlossen werden.

Das Prinzip dieser Methode geht auf F. Pisani<sup>3</sup> zurück. In der Folge-

<sup>1</sup> Z. analyt. Chem. **27**, 137 (1888).

<sup>2</sup> Vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 630. 1927.

<sup>3</sup> C. R. Acad. Sci. Paris **59**, 301 (1864); Z. analyt. Chem. **4**, 420 (1865).

zeit haben sich viele Analytiker mit diesem Verfahren beschäftigt, besonders *J. Kassler*<sup>4</sup> und *G. G. Reißaus*<sup>5</sup>. Die Arbeiten der beiden letztgenannten Autoren wurden von *Th. Döring*<sup>6</sup> kritisch untersucht. Als Ergebnis wurden beide Methoden empfohlen.

*Kassler* und *Reißaus* verwenden zur Reduktion Zink in Granalien verschiedener Größe. *E. Carriere* und *R. Lautie*<sup>7</sup> verwenden Zinkdraht, müssen aber bei der nachfolgenden Filtration über Zink und der Titration mit Permanganat in ständiger CO<sub>2</sub>-Atmosphäre arbeiten.

*G. Scagliarini* und *P. Pratesi*<sup>8</sup> erreichen eine Reduktion nur zur 5wertigen Stufe mit Kupfer. *K. Someya*<sup>9</sup> erreicht Reduktion von MoO<sub>3</sub> zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Blei-, Wismut-, Zink- und Cadmiumamalgamen.

*Kassler* beschreibt eine Reduktion im offenen Gefäß. Nach mehreren Versuchen konnte er nur „Zink, chem. rein, grob. pulv.“ der Fa. *Merck* mit garantiertem Eisengehalt von max. 0,01% verwenden. Dieses Zink ähnelt einem grob gepulvertem Roheisen vor dem Durchsieben. Zinkstaub wurde verworfen. Die Reduktion erfolgt in stark schwefelsaurer Lösung (auf 300 ml Lösung 40 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1) bei Siedehitze in 15 Min. Dann wird der Reduktionskolben mit einem Bunsenventil oder mit einem Aufsatz nach *A. Contat* und *H. Göckel* (Füllung 10%iges NaHCO<sub>3</sub>) versehen und rasch abgekühlt. Nun wird durch einen langhalsigen Trichter, der mit Glaswolle und Glaskugeln gefüllt ist, filtriert. Der Trichterhals mündet unterhalb der Oberfläche von ausgekochtem Wasser, das sich in einem daruntergestellten Becherglas befindet. Es wird dann in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. Der Zeitbedarf beträgt 25 bis 30 Min. Es muß eine Leerprobe gemacht werden, um den Eisengehalt des Zinks festzustellen. Die für das Eisen verbrauchte Menge Permanganat wird vor der Berechnung des Molybdäns in Abzug gebracht. Die zugesetzte Zinkmenge muß dann naturgemäß eingewogen werden. Es wurde für verschiedene Molybdänmengen immer dieselbe Menge an Zink (10 g) verwendet (Mo 25 bis 250 mg). *Kassler* prüfte dieses Verfahren auch an Stählen, denen Molybdän zugesetzt wurde, und benötigte für eine Einzelbestimmung 50 bis 60 Min.

*Döring*<sup>6</sup>, der diese Methode zusammen mit *R. Hubrig* überprüfte, konnte das von *Kassler* verwendete Zink 1930 nicht mehr erhalten; er verwendete deshalb geraspeltes Zink der Fa. *Merck* und kam zu guten Ergebnissen, wenn auch die Abweichungen etwas größer sind als die von *Kassler* angegebenen. Versuche mit anderem, etwas größeren Zink ergaben Fehlbeiträge von 7,5 bis 8,7%. Auch weist *Döring* auf die Notwendigkeit hin, Filtration und Titration so schnell als möglich vorzunehmen.

Es zeigt sich also, daß die Form des Zinks und ebenso die Schnelligkeit von Titration und Filtration ausschlaggebend für die Genauigkeit der Methode sind.

*Reißaus*<sup>10</sup> beschreibt die in den USA als Standardmethode bestehende Reduktion im *Jones-Reduktor*. Dieser besteht aus einem 55 cm hohen

<sup>4</sup> Z. analyt. Chem. 75, 457 (1928).

<sup>5</sup> Metall u. Erz 21, 118 (1924); Z. analyt. Chem. 66, 50 (1925).

<sup>6</sup> Z. analyt. Chem. 82, 193 (1930).

<sup>7</sup> C. R. Acad. Sci. Paris 194, 1167 (1932); Z. analyt. Chem. 98, 374 (1934).

<sup>8</sup> Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (6) 14, 298 (1931); Z. analyt. Chem. 98, 144 (1934).

<sup>9</sup> Z. anorg. allg. Chem. 145, 168 (1925); Z. analyt. Chem. 85, 197 (1931).

<sup>10</sup> Vgl. Z. analyt. Chem. 67, 154 (1925/26).

Glasrohr von 2 cm lichter Weite, dem oben ein Kolben von 250 ml Fassungsraum angeschmolzen ist, während sich am unteren Ende, durch einen eingeschlifften Glashahn verbunden, ein 35 bis 40 cm langes Auslaufrohr befindet. Das obere Rohr wird mit Zink gefüllt. *Döring* verwendet chemisch reines Zink in Form kleiner Blättchen.

Der Reduktor wird zunächst mit 6%iger Schwefelsäure gefüllt (bei 70 bis 80° „angeätzt“), dann wird die saure Molybdänlösung durchgeschleust und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Alle Lösungen kommen bei einer Temperatur von 70 bis 80° in den Reduktor und werden unter ausgekochtem Wasser, das mit CO<sub>2</sub> gesättigt ist, aufgefangen. Schließlich wird im Kohlensäurestrom mit Permanganat titriert.

Es müssen Leerproben gemacht werden, um festzustellen, wieviel Permanganat vom Eisen (aus dem Zink) verbraucht wird. Diese Menge wird vor der Berechnung abgezogen.

Diese Methode wurde von *D. L. Randall*<sup>11</sup> dahingehend verbessert, daß die reduzierte grüne Molybdänlösung unter einer Lösung von Ferriammonalaun, die Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, aufgefangen wird. Das 3wertige Molybdän geht dabei, wenigstens teilweise, in seine braune höhere Oxydationsstufe über, während die äquivalente Menge Eisen(III)-ion zu Eisen(II)-ion reduziert wird. Es stellt sich also derselbe Verbrauch an Permanganat ein wie bei der direkten Titration des Molybdänsesquioxides. Das Verfahren hat den Vorteil, daß das lästige Arbeiten unter Luftabschluß wegfällt; außerdem braucht man keine Oxydation zu befürchten, auch wenn man die Lösung vor der Titration einige Zeit stehen läßt. (Nach *Döring* ist in 4 bis 5 Stdn. noch keine Veränderung eingetreten.)

*Döring* fand bei der Überprüfung, daß die Methode ausgezeichnete Werte liefere. Der Zeitbedarf pro Bestimmung beträgt 40 Min.

### Experimentelle Überprüfung der bekannten Methoden.

Zunächst wurde die Methode von *Kassler* geprüft. Eine Überprüfung erscheint deshalb gerechtfertigt, weil es nicht möglich war, das vom Autor angegebene Zink zu erhalten, ebenso wenig das von *Döring* verwendete. Die Methode steht und fällt aber mit der Beschaffenheit des Zinks.

Zuerst wurde Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 10 mesh) verwendet. Dieses gibt in der angegebenen Schwefelsäurekonzentration eine starke und gleichmäßige Wasserstoffentwicklung. Dabei wurde genau nach *Kasslers* Angaben gearbeitet. Es gelang jedoch in keinem Fall, eine Reduktion des 6wertigen Molybdäns zum grünen 3wertigen zu erreichen; selbst dann nicht, wenn die 3fache Menge an Zink und Schwefelsäure angewandt und die Reduktionsdauer auf 30 Min. bei Siedetemp. ausgedehnt wurde.

Die gleichen Versuche wurden mit Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 20 mesh) durchgeführt; das Ergebnis war dasselbe. Es trat, wie oben beschrieben, immer nur Reduktion zum braunen Molybdänoxyd auf.

Schließlich wurde mit Zinkstaub von *Mallinckrodt* (Zink Metall Dust, Analytical Reagent) gearbeitet. Dabei gelang es nach etwa 10 Min. Kochens gelegentlich, eine grünbraune Färbung zu erzielen, die jedoch beim Abkühlen, trotz Aufsetzen eines gut schließenden Bunsenventiles, sogleich wieder in Braun umschlug. Diese Grünfärbung konnte in 3 von 10 unter gleichen Bedingungen angesetzten Versuchen erreicht werden. Auch Variation

<sup>11</sup> Amer. J. Sci. (4) 24, 313 (1907); Z. analyt. Chem. 65, 198 (1924/25).

von Säurekonzentration und angewandter Zinkmenge führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Da keine Aussicht bestand, mit den derzeit greifbaren Zinksorten zu einem brauchbaren Resultat zu kommen, wurde nach der Methode von *Kassler* auch die von *Reißaus*, mit der Ergänzung von *Randall*, einer Überprüfung unterzogen.

Dazu diente ein Reduktor, der größer gewählt wurde als der von *Döring* beschriebene. Diese Überdimensionierung erfolgte auf Grund der Erfahrungen, die bei der Reduktion nach *Kassler* gemacht worden waren.

Der verwendete *Jones*-Reduktor war ganz nach den Angaben *Dörings* gebaut, mit Ausnahme der Zinkmenge und damit der Länge der Zinksäule, die von 55 cm auf 110 cm erhöht wurde. Die Füllung bestand bei Serie A aus Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 10 mesh). Dieses Zink ist kantig und sieht porös aus. Als Filter am unteren Teil der Reduktorröhre wurde Glaswolle mit darübergeschichteten Glasperlen verwendet.

Der so gefüllte Reduktor wurde, genau wie bei *Döring* angegeben, mit warmer Schwefelsäure beschickt. Es zeigte sich, daß Wasserstoffentwicklung nur oben, an der Berührungsfläche zwischen Zink und Säure eintrat, während in der Säule selbst keine Gasentwicklung stattfand. Eine Lösung, hergestellt aus 120 ml Wasser und 20 ml Schwefelsäure (1 : 1), die mit einer Temperatur von 75° eingefüllt wurde, benötigte zum Durchfluß 25 Min., während dieselbe Menge heißen Wassers den Reduktor (beide Male bei ganz geöffnetem Hahn) in 3 Min. passierte; die Höhe der Zinksäule nahm bei diesem Versuch um 2,3 cm ab. Das Zink erwärmte sich an der Trennfläche zwischen Säure und Metall sehr stark, während es weiter unten kalt blieb.

Dasselbe Bild ergab sich beim Durchlauf einer Molybdänlösung, die nur bis zum braunen Oxyd reduziert wurde. Aufgefangen wurde unter der von *Randall* angegebenen Lösung (0,1 n Ferriammonalaunlösung, die Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält). Die bei der Titration erhaltenen Werte zeigten Minuswerte von 45 bis 70% und schwankten stark in den angegebenen Grenzen.

Zudem konnte festgestellt werden, daß trotz überaus langen Auswaschens eine beträchtliche Menge von braunem Molybdänoxid am Zink haften blieb.

In Serie B wurde Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 20 mesh) verwendet. Dieses Zink ist nicht porös. Auch hier dasselbe Resultat: die Reduktion erfolgte nur bis zum braunen Oxyd, Molybdän blieb am Zink haften.

Infolge der Tatsache, daß beide Methoden von der Art und Qualität des verwendeten Zinks abhängig sind und es hier nicht möglich war, das von den Autoren angegebene Metall zu erhalten, kann zusammenfassend gesagt werden, daß derzeit keine der beschriebenen Methoden verwendbar scheint. Andererseits ist wohl auch einzusehen, daß es bei der *Kasslerschen* Methode schwierig ist, das äußerst unbeständige  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  an der Luft zu filtrieren, was bei normalen analytischen Arbeiten eine weitere, wahrscheinlich schwer kontrollierbare Fehlerquelle darstellen dürfte.

### Reduktionsversuche.

Es wurde zunächst versucht, eine Art der Reduktion des  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  zu finden, die unter den gegebenen Umständen einfach durchführbar sein und quantitativ verlaufen mußte. Dabei wurde von dem Leitgedanken ausgegangen, daß, besonders bei den Übergangselementen,

die niedrigen Wertigkeitsstufen bei tiefen Temperaturen gegen Luftoxydation viel beständiger sind als bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt.

Es wurde die Reduktion bei der Temp. des Leitungswassers (12 bis 17°) studiert. Das bei der Prüfung der bekannten Methoden verwendete Zink eignete sich nach dem Ergebnis dieser Versuche nicht, weil die Reduktion zu langsam erfolgt. Sie ist bei tiefen Temperaturen nur uneinheitlich zum braunen Oxyd durchführbar. Wohl aber konnte „Zink Metall Dust 95,5%“ der Fa. *Mallinckrodt* (Analytical Reagent) mit Erfolg verwendet werden.

Nach dem Ausscheiden von Zink 10 und 20 mesh — 10 mesh adsorbierte wieder das braune Oxyd — wurde eine schwefelsaure Molybdänlösung unter vorheriger Kühlung durch Einstellen in fließendes Leitungswasser (Stehkolben von 1 l Inhalt) mit zirka 5 g Zinkstaub versetzt und der Kolben mit einem Bunsenventil verschlossen. Die Lösung färbte sich sogleich über gelbgrün rein smaragdgrün. Die Reduktion endet jedoch mit dem braunen Oxyd, wenn die Temperatur zu hoch oder die angewandte Menge an Zinkstaub zu niedrig ist.

Versuche bei Zimmertemperatur — ohne Kühlung — ergaben, daß die Reduktion nur bis zum braunen Oxyd geht, und zur Weiterreduktion dann sehr viel Zink notwendig ist.

Die grüne Färbung verschwindet aber sogleich wieder, wenn das Ventil abgenommen wurde, was bei einer gekühlten Lösung nicht der Fall ist.

Auf diese qualitativen Ergebnisse wurde eine quantitative Methode aufgebaut, wobei sich im Prinzip nichts mehr änderte.

Zuerst wurde der Einfluß der Säurekonzentration studiert. Es zeigte sich, daß 10 ml  $H_2SO_4$  1 : 1 in 50 ml Lösung, enthaltend 5 bis 50 mg Molybdän, ausreichen. Wird die Molybdänkonzentration größer, genügt diese Säurekonzentration nicht mehr, daran kenntlich, daß die Reduktion nur bis zum braunen Oxyd erfolgt. Molybdänmengen von 100 bis 300 mg lassen sich in 200 bis 250 ml Lösung am besten reduzieren, wenn man der Lösung 30 ml  $H_2SO_4$  (1 : 1) zusetzt. Die Reduktion erfolgt dann glatt, unter Überspringung des braunen Oxyds, und benötigt im äußersten Fall 5 Min., wenn gleich zu Beginn die hinreichende Menge Zinkstaub zugesetzt wird.

Wichtig für die nachfolgende Titration mit Permanganat war noch der Gehalt an Eisen; und zwar war es weniger wichtig, den absoluten Fe-Gehalt zu kennen, als zu wissen, wieviel davon unter den gewählten Bedingungen in Lösung geht. Dabei zeigte sich, daß die Menge des in Lösung gehenden Eisens praktisch unabhängig ist von der Menge des angewandten Zinkstaubes, vielmehr jedoch von der Säurekonzentration

und der Zeit der Einwirkung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Es wurde hierbei folgendermaßen gearbeitet: 200 ml Wasser wurden jeweils mit 30 ml Schwefelsäure (1 : 1) (die günstigste Menge für Molybdänmengen von 5 bis 300 mg) versetzt, gekühlt, bis die Lösung die Temp. des Leitungswassers angenommen hatte, und die bezeichnete Menge Zinkstaub zugesetzt. Darauf wurde der — zweckmäßig 1 l fassende — Kolben mit einem Bunsenventil verschlossen und während der bezeichneten Zeit im Kühlbad belassen. Dann wurde durch den später zu beschreibenden Reduktorfilter filtriert, unter der von *Randall* angegebenen Lösung aufgefangen und mit Permanganat auf rosa titriert.

Es zeigt sich also, daß der abziehende „Leerwert“ praktisch kaum von der Zinkmenge abhängt, sondern nur von der Zeit der Einwirkung, wenn man die Konzentration der Säure konstant hält.

Der Verbrauch an Permanganat beträgt im Mittel 0,34 ml. Die Zinkmenge braucht also nicht eingewogen, sondern kann ungefähr zugegeben werden. Die Menge von 4 bis 7 g ist für Molybdänmengen von 5 bis 300 mg in allen Fällen ausreichend.

Es bestand noch die Möglichkeit, daß diese Art der Reduktion wieder stark von der Zinksorte abhängig sei. Deshalb wurden andere Sorten von Zinkstaub versucht und gefunden, daß die Reduktion in derselben Weise vor sich geht. Da aber nun Zinkstaub ein Agens ist, das man immer erzeugen wird (Reduktionen in der organischen Chemie), kann man wohl sagen, daß diese Reduktionsmethode weitgehend unabhängig vom Chemikalienmarkt ist.

Um eine ganz sichere Reduktion in allen Fällen zu gewährleisten, wurden aus Sicherheitsgründen folgende Bedingungen genormt:

Molybdänmenge .....	5—300 mg
Lösungsmittel .....	100—300 ml
Schwefelsäure (1 : 1) .....	30 ml
Zinkstaub .....	zirka 5 g
Zeitdauer der Reduktion .....	10 Min.
Temperatur .....	unterhalb 15° C

Der Reduktionskolben soll während der Reaktion mit einem Bunsenventil verschlossen sein.

Unter diesen Bedingungen erfolgt die Reduktion stets sicher. Der von der Permanganatlösung abzuziehende Leerwert beträgt 0,34 ml. (Bei anderen Zinksorten kann dieser Leerwert schwanken; man mache daher stets 2 Leerproben!)

*Filtration in reduzierender Atmosphäre.* Die Filtration nach *Kassler* hat den Nachteil, daß sowohl oben als auch unten am Trichterhals leicht Oxydation eintreten kann. Die gesamte Operation vollzieht sich praktisch in oxydierender Atmosphäre.

<sup>12</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1), ml auf jeweils 250 ml Wasser.

Tabelle I.

Zink g	Zeit min	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>12</sup> ml	KMnO <sub>4</sub> (0,1 n) ml
5	10	30	0,33
5	15	30	0,34
10	10	30	0,34
10	15	30	0,34
15	10	30	0,34
15	15	30	0,34
10	60	30	1,22
15	60	30	1,22
10	120	30	2,46
15	120	30	2,44

Um diese Gefahr auszuschalten, wurde nach mehreren Versuchen eine Apparatur gebaut, in der die Filtration leicht, schnell und vor Oxydation sicher erfolgt. Dazu wurde über Glaswolle, darüber Glasperlen, filtriert; darüber wurde eine Schicht von Zinkstaub gepackt. Da nun aber Zinkstaub sehr leicht dicht zusammenbäckt, besonders beim Trocknen nach vorhergehendem Gebrauch des Filters, wurde der verwendete Zinkstaub vorher präpariert, so daß er in kleinen, Granalien ähnlichen Gebilden zusammenhielt. Der so hergerichtete Zinkstaub verändert sich beim Trocknen nicht, bleibt sehr lange durchlässig und behält sein Reduktionsvermögen.

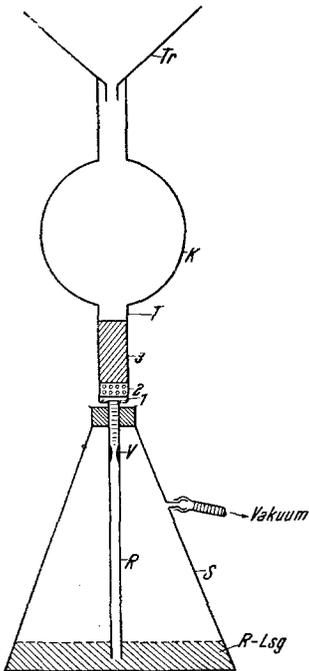


Abb. 1.

Auf die die Glaswolle, die Glasperlen und den Zinkstaub enthaltende Tulpe wurde ein Rundkolben mit eingehängtem Trichter angeschmolzen. Der Kolben dient als Vorratsgefäß, der eingehängte Trichter soll einen weiten kurzen Hals haben (Einfülltrichter). Die Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt.

*T* ist eine Tulpe, wie sie bei der Filtration durch Filtertiegel benutzt wird. Im unteren engen Rohr ist eine Verengung *V* eingeschmolzen. Gefüllt ist die Tulpe mit Glaswolle (*1*) bis zu *V*, welche Verengung ein Durchrutschen der Glaswolle verhindert. Darüber liegt eine zirka 1 cm hohe Schicht von Glasperlen (*2*). Darauf ist eine zirka 3 cm hohe Schicht von präpariertem Zinkstaub gepackt (*3*). An das obere Ende der Tulpe ist ein 500 ml fassender Rundkolben (*K*) angeblasen, in dessen oberer Öffnung der Weithalstrichter (*Tr*) hängt. Die Apparatur ist so in eine Saugflasche (fassend 2000 ml) eingekorkt, daß das untere Ende des Saugrohres (*R*) den Boden der Saugflasche fast berührt.

Mit Hilfe dieser einfachen Anordnung ist es möglich, Molybdänmengen von 2 bis 300 mg schnell und vor Oxydation sicher zu filtrieren. Die Zinkschicht hat den Zweck, die reduzierte Lösung immer in Berührung mit dem

Metall zu belassen; dadurch ist es praktisch unmöglich, daß eine Oxydation eintritt.

Die Präparation des Filterzinks ist notwendig, um eine schnelle Filtration zu gewährleisten. Man bereitet dazu eine Lösung aus 100 ml Wasser und 50 ml Schwefelsäure (1:1), kühlt sie auf die Temp. des Leitungswassers ab, gibt 15 bis 20 g Zinkstaub zu und beläßt 30 Min. bei dieser Temp. Zur Füllung des Redfilters korkt man den bis auf den Zinkstaub fertig gepackten Apparat in die Saugflasche ein, saugt mit der Wasserstrahlpumpe möglichst kräftig und schüttet das oben beschriebene Gemenge durch den Einfülltrichter in den Kolben. Wenn alle Schwefelsäure durchgesaugt ist, wäscht man mit 300 ml Waschflüssigkeit nach. Der Redfilter ist dann gebrauchsfertig. Eine Auswechslung der Zinkschicht ist erst nach 80 bis 100 Filtrationen notwendig.

Die filtrierte Lösung wird in der Weise, wie *Randall* für den *Jones*-Reduktor angegeben hat, in einer 0,1 n Ferriammonsulfatlösung aufgefangen, die

Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält. Das Saugrohr ragt deshalb bis an den Boden der Saugflasche, in der sich die *Randallsche* Lösung befindet (kurz „R-Lösung“ genannt).

Nach der Filtration wird mit Waschflüssigkeit (das ist Wasser, dem 1%  $H_2SO_4$  zugesetzt ist) gewaschen. Es werden gewöhnlich 150 bis 200 ml Waschflüssigkeit gebraucht. Unter diesen Bedingungen erfolgt keine Oxydation, es bleibt nichts am Filter hängen und gelangt kein Zink in die Vorlage.

#### Arbeitsvorschrift.

Die neutrale Ammon- oder Alkalimolybdatlösung von 5 bis 300 mg Molybdän in 100 bis 300 ml Wasser wird mit 30 ml Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und in einem stark laufenden Wasserbad auf die Temp. des Leitungswassers abgekühlt. Als Reduktionskolben dient ein Stehkolben mit 1000 ml Fassungsraum. Wenn die Lösung abgekühlt ist, gibt man zirka 5 g Zinkstaub zu und verschließt den Kolben mit einem Bunsenventil. Die Reduktionsdauer beträgt genau 10 Min. Ist nach 5 Min. noch keine Grünfärbung eingetreten, wurde zu wenig Zink verwendet, oder die Temp. war zu hoch. In diesem Falle gibt man noch etwas Zinkstaub nach, beginnt aber trotzdem nach 10 Min. Gesamtreduktionsdauer mit der Filtration.

Währenddessen füllt man die zum Redfilter passende Saugflasche je nach dem zu erwartenden Mo-Gehalt mit 15 bis 40 ml R-Lösung, korkt den Filter ein und setzt den Einfülltrichter auf. Dann füllt man 100 ml Waschflüssigkeit ein und stellt das Vakuum an, um alle Luft aus dem unteren Teil des Filters zu vertreiben. Gelegentlich in die R-Lösung gelangende Gasbläschen sind keine Luft, sondern molekularer Wasserstoff, der Eisen(III)-ion nicht zu reduzieren vermag.

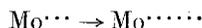
Wenn der größte Teil des Washwassers abgelaufen ist, füllt man den Inhalt des Reduktionskolbens in den Einfülltrichter. Ob das noch vorhandene Zink in dem Kolben verbleibt, oder in den Filter gelangt, ist ohne Einfluß auf die Bestimmung. Reduktionskolben und Einfülltrichter werden 3mal mit Waschflüssigkeit gewaschen und alles in den Filter geleert. Dann wäscht man den Einfülltrichter auch außen und entfernt ihn.

Nach dem Auswaschen des Reduktionskolbens ist die reduzierte Lösung meistens schon durch den Filter gelaufen. Man wäscht nun den Filter mit zirka 100 ml Waschflüssigkeit, die man aber nur soweit ablaufen läßt, daß die Flüssigkeitshöhe 1 cm über der Zinkschicht liegt. Dann hebt man das Vakuum auf, entfernt den Redfilter aus der Saugflasche und spült das Saugrohr in die Saugflasche ab.

Die R-Lösung färbt sich, wenn sie mit der grünen Mo-Lösung zusammenkommt, braun. Es wird dann gleich in der Saugflasche mit

0,1 n  $\text{KMnO}_4$  titriert. Dabei tritt nach und nach völlige Entfärbung der braunen Lösung ein. Ein Tropfen Überschuß an Permanganat färbt deutlich rosa. Die Titration braucht nicht unmittelbar nach der Filtration erfolgen. Die Beobachtung *Dörings*, daß die Lösung 4 bis 5 Stdn. unverändert bleibt, kann bestätigt werden.

*Berechnung.* Einige Autoren verwenden empirische Faktoren. Nach der hier beschriebenen Methode gibt der theoretische Faktor für die Reaktion



richtige Werte.

Zur Oxydation des grünen 3wertigen Mo sind drei positive Ladungen notwendig. Das maßanalytische Äquivalentgewicht beträgt also

$$\frac{\text{Mo}}{3}$$

Tabelle 2. Beleganalysen.

Gegeben Mo mg	Gefunden Mo mg	Fehler	
		mg	%
97,5	97,8	+ 0,3	+ 0,31
153,5	153,6	+ 0,1	+ 0,06
66,9	66,9	± 0,0	± 0,0
149,1	149,2	+ 0,1	+ 0,06
245,7	245,8	+ 0,1	+ 0,04
76,5	76,5	± 0,0	± 0,0
268,3	268,1	— 0,2	— 0,07
308,9	308,7	— 0,2	— 0,06
312,6	312,9	+ 0,3	+ 0,09
25,9	25,9	± 0,0	± 0,00
38,5	38,6	+ 0,1	+ 0,25

Wenn man der Berechnung das Atomgewicht des Molybdäns mit 95,95 zugrunde legt, ergibt sich  $95,95/3 = 31,983$ . 1000 ml genau 0,1 n Permanganatlösung werden daher von genau 3,1983 Mo<sup>⋯</sup> verbraucht, stark saure Lösung vorausgesetzt.

1 ml 0,1 n  $\text{KMnO}_4$  zeigt also theoretisch 0,0031983 g Mo an, abgerundet 3,2 mg Mo. Der *Briggsche* Logarithmus dieser Zahl (log Faktor) beträgt 0,50492.

#### Bereitung der Lösungen.

1. *Titerlösung.*  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  p. a. wurde durch vorsichtiges Glühen bei 500° im elektrischen Ofen zu  $\text{MoO}_3$  verglüht. Dieses wurde eingewogen, in verd. Ammoniak gelöst und auf ein bekanntes Volumen gebracht.

Der Titer dieser Lösung wurde durch Fällung und Auswaage von Molybdänoxinat kontrolliert.

2. *R-Lösung.* 50 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ aq.}$  werden in 300 ml Wasser gelöst. Dazu fügt man 50 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von 75% und dann 60 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 98%. Dann füllt man mit Wasser auf 1000 ml auf und versetzt bei zirka 60° mit Permanganat bis zur spurenweisen Rötung.

3. *Schwefelsäure 1:1.* Aqua dest. wird mit demselben Volumen reiner 98%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und bei zirka 60° mit Permanganat bis zur spurenweisen Rötung titriert.

4. *Waschflüssigkeit*. Aqua dest. wird mit 2% seines Volumens mit  $H_2SO_4$  nach 3. vermischt.

#### **Zusammenfassung.**

Die Methoden von *Kassler*, *Reißaus*, *Döring* und *Randall* wurden überprüft und unter den gegebenen Bedingungen als nicht ausführbar befunden.

Es wird eine manganometrische Methode beschrieben. Die Reduktion in der Kälte wird studiert, die Filtration erfolgt in einem näher beschriebenen Reduktorfilter. Zeitbedarf pro Bestimmung: zirka 15 Min.