

- (15) Ebler, C. 1911, II, 429.  
 (16) Elektro-Osmose A.-G., C. 1924, II, 1500 \*).  
 (17) Farb.-Fabr. vorm. F. Bayer, C. 1924, I, 1576 \*).  
 (18) Farb.-Fabr. vorm. F. Bayer, C. 1925, I, 274 \*).  
 (19) Farb.-Fabr. vorm. F. Bayer, C. 1924, I, 508 \*), II, 2077 \*).  
 (20) Falls u. Firth, C. 1925, I, 2061.  
 (21) Fadoe u. Rosenberg, C. 1926, I, 331.  
 (22) Furneß, C. 1924, I, 115.  
 (23) Frydlander, C. 1925, I, 147.  
 (24) Gruhl, C. 1926, II, 1385.  
 (25) Guichard, C. 1922, III, 861.  
 (26) Herrmann, G. m. b. H., C. 1924, II, 2289 \*).  
 (27) Hilditch, C. 1924, I, 952 \*), 2811 \*).  
 (28) Hoffert, C. 1925, II, 2333.  
 (29) Holleman, C. 1924, II, 263.  
 (30) Holmes u. Anderson, C. 1925, I, 2461, s. a. Chem.-Ztg. 1926, 507.  
 (31) Honig, C. 1926, II, 1797.  
 (32) Hoddleß, C. 1926, II, 1165 \*).  
 (33) I. G. Farbenindustrie A.-G. (Stoewener), C. 1926, II, 287 \*).  
 (34) International Filter Co. (Chicago), C. 1926, II, 929 \*).  
 (35) Jones, C. 1925, I, 2155.  
 (36) Koetschau, C. 1924, II, 1144.  
 (37) Krull, C. 1926, II, 1084.  
 (38) Kyropoulos, C. 1917, II, 450.  
 (39) Latshaw u. Reyerson, C. 1925, I, 2360.  
 (40) Lenher, C. 1918, II, 604.  
 (41) Lotti, C. 1904, II, 471.  
 (42) R. H. McKee, New York, C. 1922, IV, 663 \*).  
 (43) Marcus, C. 1914, II, 1080 \*).  
 (44) Meyer, C. 1924, I, 1701, II, 135.  
 (45) Meyer, C. 1924, II, 135.  
 (46) Michael & Co., Berlin, C. 1922, II, 686 \*).  
 (47) Michael & Co., Berlin, C. 1923, IV, 51 \*).  
 (48) Miller, C. 1922, II, 309.  
 (49) Milligan, Chappell u. Reid, C. 1924, II, 1766.  
 (50) National Benzole Association, England, C. 1925, I, 1358 \*).  
 (51) National Benzole Association, England, C. 1925, II, 849 \*).  
 (52) A. Norit Matschappij, Amsterdam, C. 1924, II, 2299 \*).  
 (53) Ott, C. 1926, I, 191.  
 (54) Patrick, Diss. Göttingen 1914.  
 (55) Patrick, C. 1921, IV, 1169 \*).  
 (56) Patrick u. Greider, C. 1925, II, 1735.  
 (57) Patrick, C. 1920, III, 786.  
 (58) Patrick u. Long, C. 1925, I, 2156.  
 (59) Patrick u. Grimm, C. 1922, III, 19.  
 (60) Patrick u. Jones, C. 1925, I, 1285.  
 (61) Patrick u. Eberman, C. 1925, I, 1688.  
 (62) Patrick u. Opdycke, C. 1925, II, 712.  
 (63) Ray, C. 1925, I, 1284.  
 (64) Ray, C. 1923, III, 1382.  
 (65) Rakusin, C. 1926, II, 1385.  
 (66) Ruff, C. 1926, I, 1780, 2657, 2306, 605.  
 (67) Scherrer, C. 1919, I, 322.  
 (68) Schwarz, C. 1920, I, 724.  
 (69) Schwarz, C. 1921, I, 68.  
 (70) Silica-Gel Corporation, C. 1926, I, 3266 \*).  
 (71) Silica-Gel Corporation (Patrick), C. 1925, I, 1355 \*).  
 (72) Singer, C. 1926, I, 2028.  
 (73) Singer, C. 1924, I, 2222.  
 (74) Somerville, C. 1924, II, 2289 \*).  
 (75) Testoni, C. 1926, I, 2891.  
 (76) Tucan, C. 1912, II, 16.  
 (77) Waterman u. Perquin, C. 1925, II, 2302.  
 (78) R. C. Williams, C. 1926, I, 1728 \*).  
 (79) E. C. Williams, C. 1924, II, 381.  
 (80) A. M. Williams, C. 1913, II, 1786.  
 (81) Willstätter, Naturwiss. 1926, S. 939.  
 (82) Wolter, Ztschr. angew. Chem. 39, 1233 [1926]; Chem.-Ztg. 50, 723 [1926].  
 (83) Wood, Sheely u. Trusty, C. 1926, I, 2990, 218.  
 (84) Zinkeisen, C. 1921, IV, 812.  
 (85) Zunz, C. 1913, II, 1997. — (86) C. 1922, II, 787.

[A. 315.]

## Darstellung von kompaktem und kolloidem Molybdänmetall.

Von E. WEDEKIND und O. JOCHEM.

Aus dem Chemischen Institut der ehemaligen deutschen Universität Straßburg.

(Eingeg. 16. Nov. 1926.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns ein Verfahren zur Darstellung von Zirkoniummetall nach dem sogenannten Calciumverfahren angegeben<sup>1)</sup>, welches zu einem 97.-98% igen Metall führte, dessen chemische und physikalische Eigenschaften ausführlich beschrieben wurden. In der Zwischenzeit ist dieses Verfahren auf eine Reihe von anderen Metalloxyden, die mehr oder weniger schwer reduzierbar sind, übertragen worden, wie auf das Titan, Thorium, Vanadium, Uran und Molybdän. Hier soll ausschließlich von einer bequemen Darstellung von kompaktem Molybdän und außerdem von der Gewinnung von kolloidem Molybdän nach einem anderen Verfahren die Rede sein.

Es gibt zwar bereits eine ganze Reihe von Verfahren<sup>2)</sup> zur Darstellung von Molybdänmetall. Die Herstellung eines mehr oder weniger reinen pulverförmigen Molybdänmetalles bereitet schon deswegen keine über-

mäßigen Schwierigkeiten, weil die zur Reduktion benutzten Oxyde Molybdän-6-oxyd- und Molybdän-4-oxyd im Gegensatz zu den Oxyden der seltenen Erden, wie z. B. des Zirkonioxydes, aber auch der in Betracht kommenden Vanadinoxide verhältnismäßig leicht zu reduzieren sind. So kann man schon ein pulveriges Molybdänmetall aus den beiden Oxyden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom gewinnen. Die Darstellung von kompaktem bzw. geschmolzenem Molybdänmetall ohne nachträgliche Schnellverfahren ist aber schon schwieriger, besonders wenn es für Laboratoriumszwecke auf ein möglichst einfaches Verfahren ankommt, das keine umständliche Apparatur erfordert. Calciummetall ist schon früher einmal zur Reduktion verschiedener Metalloxyde benutzt worden, aber nur in Dampfform: A. B u r g e r beschreibt in seiner Dissertation ein entsprechendes Verfahren, mit dem man aber im allgemeinen nur sehr geringe Mengen des betreffenden Metalls erhalten kann. Einzelne Oxyde wie das Thoriumoxyd widerstehen auch der Reduktion mit Calciumdampf; andere werden in nicht genügender Reinheit erhalten. Das Verfahren unter Anwendung von Calciumspänen unter den in der oben erwähnten Abhandlung bereits beschriebenen Versuchsbedingungen, liefert zwar kein absolut reines Molybdänmetall, hat aber

<sup>1)</sup> LIEBIGS Ann. 395, 149 ff. [1910].

<sup>2)</sup> Es sei hier verwiesen auf die ziemlich ausführlichen Angaben in A b e g g s Handbuch der Anorganischen Chemie IV, 2, 1, S. 494, in welcher die Literatur bis zum Jahre 1919 behandelt ist, sowie auf verschiedene Patente, z. B. D. R. P. 337 961, Franz. Pat. 552 669, Oesterr. Pat. 88 383, Amer. Pat. 1 508 629 aus den folgenden Jahren.

den Vorzug, bequem mit den gewöhnlichen Laboratoriumshilfsmitteln ausführbar zu sein und die Herstellung verhältnismäßig größerer Quantitäten zu gestatten. Es ist im wesentlichen nur eine besondere Einrichtung nötig, die aber leicht und ohne große Kosten zu beschaffen ist, nämlich ein einseitig geschlossenes eisernes Rohr, welches die Form eines großen Reagensglases hat, und das man aus einem Siederohr für Dampfkessel leicht herstellen kann, indem man dasselbe in passender Länge (etwa 37 cm) auf der Drehbank abschneidet, an der Schnittfläche poliert und an der Außenwand mit einem Gewinde versiegelt. Diese Röhren haben meistens einen lichten Durchmesser von 6,5—7 cm und eine Wandstärke von etwa 5 mm. Erforderlich ist dann noch ein aus Rotguß hergestellter und ebenfalls mit einem starken Gewinde versehener Deckel mit einem vakuumdichten Metallhahn. Als Dichtung hat sich Blei bewährt, das als starker Ring in den Deckel eingegossen wird. Zur Schonung der Innenseite des Deckels und der Bleidichtung dient ein eiserner — mit Öse versehener — Schutzdeckel, welcher locker einige Zentimeter unterhalb des eigentlichen Deckels eingesetzt wird, ehe dieser eingeschraubt und auf dem Schraubstock so fest wie möglich angezogen wird.

Als Ausgangsmaterial diente zunächst das Molybdän-4-oxyd, welches aus käuflichem Ammoniummolybdat in bekannter Weise leicht darstellbar ist. Es läßt sich leicht pulvern, wobei es schwarzblau wird, und wurde dann mit der doppelten der berechneten Menge feiner Calciumspäne<sup>3)</sup> so innig wie möglich gemischt und in das Reduktionsrohr gegeben. Nach Aufschrauben des Deckels wird auf Dichtigkeit geprüft und dann mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert<sup>4)</sup>. Um die dem Pulvergemisch anhängende Luft möglichst schnell und vollständig herauszuschaffen, wird das untere Rohrende in Wasser von 80—90° getaucht, wobei der Druck zunächst wieder ansteigt. Wenn das Manometer wieder den früheren Druck anzeigt, wird der Metallhahn schnell geschlossen und das Rohr, dessen oberes Ende unterhalb des Metalldeckels durch eine wasserdurchflossene Bleischlange gekühlt wird, schnell in einen vorher bereits angeheizten *Perrot*-Ofen oder in Ermangelung eines solchen auf einem bereitstehendem Stativ in senkrechter Stellung befestigt und am Boden mit der Gebläseflamme bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Dies gibt sich in der Regel dadurch zu erkennen, daß auch diejenigen Teile des Apparates in mehr oder weniger starkes Glühen geraten, welche von der Flamme nicht getroffen waren. Im Augenblick des Erlügens wird die Flamme abgestellt und sofort mit Gebläseluft vorgekühlt, worauf das noch warme Rohr — bis etwa 10 cm unter dem Deckelrand — in kaltes Wasser getaucht wird. Nach dem völligen Erkalten wird das Rohr, dessen Innwände durchweg bis zum Schutzdeckel mit einem feinen weißen Überzug von Kalk bedeckt sind, geöffnet; der Inhalt läßt sich in der Regel durch Klopfen eventuell

<sup>3)</sup> Das verwendete Calcium ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	1. Probe	2. Probe
Ca (frei)	92,89%	91,04%
Fe	0,66%	0,72%
Cl	3,96%	1,00%
säureunlöslicher Rückstand	0,71%	0,92%
	95,22%	93,68%

Der Rest ist Sauerstoff (vom Calciumoxyd herrührend). Probe 1 bestand aus möglichst feingemahlenem Material, Probe 2 aus feinen Spänen.

<sup>4)</sup> Zur Gewinnung möglichst oxydfreien Materials empfiehlt es sich, mit der Hochvakuumpumpe zu evakuieren.

unter Zuhilfenahme eines scharfen eisernen Spatels leicht herausschaffen. An den Wandungen etwa festhaftende Teile werden verworfen. Der erhaltene kompakte Klumpen wird schnell zerkleinert und zunächst zur Entfernung des überschüssigen Calciums mit ausgekochtem kalten Wasser behandelt. Möglichst völliger Abschluß von Luft bei dieser und bei den jetzt folgenden Operationen, wie seinerzeit bei der Darstellung von Zirkoniummetall, ist in diesem Falle nicht unbedingt erforderlich. Immerhin empfiehlt es sich, die Essigsäure, welche nunmehr zur völligen Lösung des Calciums bzw. zur Neutralisation des Kalkes bis zur bleibenden sauren Reaktion hinzugefügt wird, vor dem Gebrauch auszukochen. Das Auswaschen muß natürlich sehr gründlich vorgenommen werden: nach beendetem Auswaschen des inzwischen unter ausgekochtem Wasser möglichst fein verriebenen Materials wird das Wasser durch Aceton verdrängt, worauf zunächst im Exsiccator und dann im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

Das so erhaltene Material bestand etwa zur Hälfte aus einem grauschwarzen Pulver, zur andern Hälfte aus geschmolzenen silberweißen Kugelchen, die um so größer waren, je größer die angewandten Mengen des Reaktionsgemisches waren. Noch energischer wird die Reaktion und damit die Temperatur höher, wenn man statt Molybdän-4-oxyd kurz vorher schwach geglühtes Molybdän-6-oxyd als Ausgangsmaterial verwendet. Hierbei erhält man durchweg kein pulverförmiges Material mehr, sondern fast ausschließlich kompakte Stückchen oder Kugelchen, darunter Stücke im Gewichte von etwa 8 g. In diesem Falle bestand die Mischung aus 74 g Calciumspänen und 44 g Molybdän-6-oxyd. Wir erhielten hieraus 27 g Molybdänmetall, was einer Ausbeute von fast 92 % entspricht. Da man an einem Tage eine größere Zahl von derartigen Ansätzen in ein und demselben Rohr — nötigenfalls in mehreren — vornehmen kann, besteht somit die Möglichkeit, sich in verhältnismäßig kurzer Zeit größere Quantitäten von kompaktem Molybdänmetall herzustellen.

Zur Analyse wurde das Material in konzentrierte Salpetersäure, die mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt war, gelöst, zur Trockne verdampft und dann mit Ammoniak und etwas Wasserstoffsuperoxyd übergossen, wodurch das entstandene Molybdän-6-oxyd in Lösung geht, während das Eisen als Eisenoxydhydrat zurückbleibt. Das Eisen wurde als Eisen-3-oxyd bestimmt, das Filtrat in einem tarierten Porzellantiegel aufgefangen, zur Trockne verdampft und in einem erhitzten Metallbad zum konstanten Gewicht gebracht. Einige Proben wurden auch in der Weise analysiert, daß nach dem Lösen in Königswasser das Eisen mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Molybdän als Bleimolybdat<sup>5)</sup> ausgeschieden wurde, welches direkt zur Wägung kam.

Das aus dem Molybdän-4-oxyd gewonnene Molybdänmetall ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2927 g Substanz:	0,0040 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und 0,4370 g $\text{MoO}_3$
entsprechend:	0,96% Fe und 99,53% Mo.
0,2524 g Substanz:	0,0031 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und 0,3779 g $\text{MoO}_3$
entsprechend:	0,86% Fe und 99,80% Mo.
0,3074 g Substanz:	0,0039 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und 0,4577 g $\text{MoO}_3$
entsprechend:	0,89% Fe und 99,26% Mo.
0,2085 g Substanz:	0,0039 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und 0,7887 g $\text{PbMoO}_4$
entsprechend:	1,31% Fe und 98,97% Mo.
0,2452 g Substanz:	0,0059 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und 0,9236 g $\text{PbMoO}_4$
entsprechend:	1,68% Fe und 98,55% Mo.

<sup>5)</sup> Vgl. Chatard, Ber. Dtsch. chem. Ges. 4, 280 [1871].

Das aus Molybdän-6-oxyd gewonnene Metall lieferte folgende Zahlen:

0,3625 g Substanz: 0,0043 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 1,3776 g  $\text{PbMoO}_4$ , entsprechend: 99,41% Mo und 0,83% Fe.  
0,4075 g Substanz: 0,0041 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 1,5534 g  $\text{PbMoO}_4$ , entsprechend: 99,74% Mo und 0,70% Fe.

Die einzige Verunreinigung ist also etwas Eisen, das zum Teil aus dem Calciummetall (vgl. obige Analyse), zum Teil von den Wandungen des eisernen Gefäßes stammt, und sich deswegen nicht vermeiden läßt.

Eigenschaften des nach dem Calciumverfahren dargestellten Molybdäns: Die silberweißen Kugeln sind sowohl im Exsiccator als auch in trockenen, wohlverschlossenen Gefäßen vollständig haltbar und behalten dauernd ihren schönen Silberglanz. Ist aber nur wenig Feuchtigkeit zugegen, so wird das Metall bald schwarz, auch wenn das Gefäß gut verschlossen war. Der schwarze Überzug kann zwar durch Betupfen mit Ammoniakwasser entfernt werden, der Glanz ist jedoch viel matter als früher.

Verdünnte Salpetersäure wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen sichtbar ein, ebensowenig verdünnte Schwefelsäure. Auch konzentrierte Salpetersäure ist selbst in der Hitze ohne merkliche Wirkung. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte nur sehr wenig, indem die Flüssigkeit schwach bläulich wird. Verdünnte Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft ein unter Bildung von Molybdänoxyden; es entsteht dabei eine braune Flüssigkeit neben einem braunschwarzen Niederschlage, der sich auch beim Erhitzen nicht löst. Nach längerem Stehen wird dieser Niederschlag farblos und löst sich jetzt leicht in Alkalilaugen. Konzentrierte Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur relativ langsam; erst beim Erhitzen tritt völlige Lösung ein. Königswasser wirkt sofort ein unter Bildung eines weißen Niederschlages, der sich erst in der Hitze völlig löst. Organische Säuren, wie Essigsäure, sind ohne jede sichtbare Einwirkung. Bemerkenswert ist, daß auch Flußsäure — selbst beim Erwärmen — keine Wirkung zeigt. Chlor setzt sich mit dem Molybdänmetall lebhaft unter Feuererscheinung um unter Bildung von braunschwarzen Tetrachlorid.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts des aus dem Molybdän-4-oxyd gewonnenen Materials ergaben als Mittel aus 5 Einzelbestimmungen bei 14 bzw. 15 und 18° den Wert 9,87. Die Dichtebestimmungen des aus dem Molybdän-6-oxyd \*) gewonnenen Materials bei 14° führte zu einem Mittelwert von 10,05. In der Literatur finden sich folgende Angaben über die Dichte des kompakten reinen Metalles:  $d = 17,5^{\circ} / 4,9^{\circ} = 10,2$  nach Lederer<sup>7)</sup> und 10,02 nach Fink<sup>8)</sup>,  $d = 9,01$  nach Moissan<sup>9)</sup> und du Jassoneix<sup>10)</sup> und  $d = 9,5$  nach Wolf<sup>11)</sup>, während ältere Autoren für pulveriges Material 8,6 angeben. Anderseits fand Fink an gehämmertem Material 10,02 und nach dem Ziehen zu Draht von 0,038 mm Durchmesser den höchsten Wert

\*) Die schon oben erwähnte Veränderung des Metall durch Wasser macht sich auch schon bei der Dichtebestimmung von Material, das bereits einmal unter Wasser zu demselben Zweck benutzt wurde, insofern bemerkbar, als bei der erneuten Dichtebestimmung etwas niedrigere Werte, schwankend von 9,83 bis 9,91 gefunden wurden.

7) Diss. München, Technische Hochschule 1911.

8) Amer. elektrochem. Soc. 17, 232; Chem. News 104, 34 [1910].

9) Compt. rend. Acad. Sciences 120, 1320 [1895].

10) Ebenda 143, 169 [1906].

11) Diss. Aachen, Technische Hochschule 1917.

$d = 10,32$ . Da die höchsten Werte immer die zuverlässigsten sind und die Dichten der Metalle eine außerordentliche Abhängigkeit von der Reinheit zeigen, so kann man aus der von uns gefundenen Dichte für das nach dem Calciumverfahren gewonnene Metall schließen, daß das spezifische Gewicht durch den geringen Eisengehalt kaum beeinflußt wird.

#### Reduktion der Molybdänoxyde mit Zinkstaub und Darstellung von kolloidalem Molybdän.

In der Technik wurde früher fein verteiltes Molybdänmetall durch Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid mit reinem Zinkstaub in Schamottetiegeln, die mit gut schließenden Deckeln versehen waren, ausgeführt. Wir haben auch diese Methode mit Laboratoriumshilfsmitteln erprobt, indem wir sowohl Molybdän-4-oxyd als auch Molybdän-6-oxyd mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge chemisch reinen Zinkstaubs mischten und das Gemisch in einem Hessischen oder Eisentiegel, der zum Schutz vor Oxydation mit einem gut schließenden und fest verschraubten Deckel versehen war, vor dem Gebläse erhitzten. Länger als etwa 4—5 Minuten darf man nicht erhitzen, um Rückoxydation zu vermeiden. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten möglichst fein pulverisiert und dann durch ein feinmaschiges Sieb gegeben, darauf unter starkem Turbinieren und mäßigem Erwärmen (nicht über 60°) mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die Einwirkung von Salzsäure wird zweimal wiederholt, worauf mit Wasser von 40—60° bis zur völligen Verdrängung der Salzsäure gewaschen wird. Es folgt nunmehr eine entsprechende Behandlung mit verdünnter Natronlauge, um den Zinkstaub und alle sauren Bestandteile zu entfernen, dann wird wieder mit Wasser gewaschen und schließlich noch einmal mit Salzsäure behandelt, wiederum mit Wasser gewaschen und endlich abfiltriert. Vor jeder Behandlung mit Salzsäure oder Natronlauge bzw. Wasser versetzt man mit einer Spur Salmiak, um kolloid gelöste Anteile zu koagulieren. Die Filtration muß mit großer Vorsicht unter Luftabschluß, am besten im Wasserstoffstrom, erfolgen. Nachdem schließlich das Wasser mit Aceton verdrängt worden ist, wird im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 75—80 %. Das so erhaltene Metall stellt ein völlig schwarzes Pulver dar, das für die Analyse im Hochvakuum bei 360° getrocknet wird.

#### Analysenergebnisse:

0,3725 g Substanz: 0,0015 g  $\text{SiO}_2$ , 0,0036 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. 1,3131  $\text{PbMoO}_4$ , entsprechend: 0,18% Si, 0,20% Fe und 92,96% Mo.

Ein anderer Teil des Pulvers wurde bei 1000° im Hochvakuum getrocknet, wobei sich das Analysenergebnis nicht änderte, wie aus folgenden Zahlen zu erkennen ist:

0,3773 g Substanz: 0,0014 g  $\text{SiO}_2$ , 0,0011 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. 1,3405 g  $\text{PbMoO}_4$ , entsprechend: 0,19% Si, 0,68% Fe und 92,23% Mo.

Da Zink in den Präparaten nicht nachgewiesen werden konnte, ist das Defizit von 7,9 bzw. 6,66 % auf noch vorhandenen Sauerstoff zurückzuführen. Die Reaktion ist also nicht so vollständig, wie mit Calciummetall. Die restlichen Oxyde können aber durch Erhitzen in reinem Wasserstoffstrom ebenfalls in Metall verwandelt werden. Kolloiden Charakter hat indessen nur das schwach oxydhaltige, durch Reduktion mit Zinkstaub allein dargestellte Material.

Das Hydroxol des Molybdänmetall es gewinnt man dadurch, daß man das oben beschriebene, im Exsiccator getrocknete Pulver in einer Achatschale so fein wie möglich verreibt, durch ein Seidensieb gibt und dann nach

der Anätmethode<sup>12)</sup> peptisiert. Es wurden je 10 g Material aus dem Molybdän-6-oxyd bzw. Molybdän-4-oxyd verarbeitet, indem dasselbe mehrmals hintereinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, verdünnter Natronlauge und wiederum mit Wasser in bereits bekannter Weise behandelt wurde.

Das dialysierte Hydrosol des Molybdäns sieht im auffallenden Lichte grau und opak aus, im durchfallenden Lichte braun und durchsichtig; es ist sehr beständig, solange für guten Luftabschluß gesorgt ist. Derartige Lösungen sind noch nach einem halben Jahre fast unverändert und weisen nur einen minimalen Bodensatz auf. Läßt man das flüssige Hydrosol jedoch einige Zeit an der Luft stehen, oder schüttelt wiederholt mit Luft durch, so zeigt es schon nach mindestens drei Monaten einen starken Bodensatz, außerdem hat die Lösung eine bläuliche Färbung — vermutlich durch Bildung von Molybdänblau — angenommen. Die Ultramikronen des Molybdänmetalls sind negativ geladen, da die Teilchen im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode wandern. Die Elektrolyse war bei den angelegten Spannungen von 16 Volt kaum merklich. Im Ultramikroskop beobachtet man relativ große Teilchen von weingelber Farbe, die lebhafte Brown'sche Molekularbewegung ausführen.

Das Verhalten des Molybdänhydrosols gegen Elektrolyte wurde näher untersucht. Die gemachten Beobachtungen sind in nachstehender Zusammenstellung enthalten:

NaOH:	sofort starke Ausfällung in dicken Flocken, nach
KOH:	1/4 Stunde vollständig.
NH <sub>3</sub> :	sehr langsam und in feinen Flocken.
Ba(OH) <sub>2</sub> :	schnell, aber sehr fein.
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :	in 10 Minuten klar.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :	in 25 Minuten klar.
K(CN):	ganz allmäßliches Ausflocken und sehr langsames
K(CNS):	Absitzen; nach 1 1/2 Stunden klar.
NH <sub>4</sub> (CNS):	dicke Flocken, aber langsames Absitzen.
K <sub>2</sub> S:	äußerst langsam und fein.
KJ:	feine Flocken; nach 35 Minuten klar.
CaCl <sub>2</sub> :	schnelles Ausflocken; nach 10–12 Minuten klar.
BaCl <sub>2</sub> :	langsames Absitzen; nach 1/2 Stunde klar. Die überstehende Flüssigkeit ist blau gefärbt, d. h. das Molybdän hat das Eisenchlorid reduziert, während es selbst aber oxydiert wurde.
(NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> :	sofort feine Ausflockung, jedoch schneller als das Chlorid abgesetzt, nach 15 Minuten klar.
KNO <sub>3</sub> :	viel langsamer als Ammoniumnitrat; nach 30–35 Minuten klar.
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	sofort auffallend dicke Flocken; nach 10 Min. klar.
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	feiner als bei Kobaltnitrat; 15–20 Minuten klar.
HgNO <sub>3</sub> :	sehr schnelles Absitzen; nach 8–10 Minuten klar.
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	dicke Flocken; etwas langsameres Absitzen als bei dem Oxydulnitrat; nach 10–15 Minuten klar.
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	feines Ausflocken und langsames Absitzen, erst nach 1/2 Stunde klar.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	nicht ganz feine Ausfällung, langsames Absitzen.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	sofortiges, starkes Ausflocken, jedoch fein; nach 15 Minuten klar.
FeSO <sub>4</sub> :	kaum merkliche Ausfällung, aber doch eintretend, sehr fein.
MnSO <sub>4</sub> :	feine Flocken und langsames Absitzen.
SrSO <sub>4</sub> :	feine Flocken und langsames Absitzen.
CaSO <sub>4</sub> :	feine Flocken und langsames Absitzen.
NaHSO <sub>4</sub> :	feine Flocken, bei NaHSO <sub>4</sub> die überstehende Flüssigkeit bläulich.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	noch langsameres Absitzen als die beiden vorigen.
Ammoniumoxalat:	feine Ausfällung, nach 20–25 Min. klar.
Ammoniumacetat:	sofort starkes Ausflocken; jedoch fein.
Bleiacetat:	dicke Flocken, stärkste Ausfällung und schnellstes Absitzen; nach 5–8 Min. klar.

<sup>12)</sup> Vgl. E. Wedekind, Ztschr. angew. Chem. 45, 385 ff. [1905]; Ztschr. Elektrochem. 9, 631 [1903]; Kolloid-Ztschr. II, 1 ff. [1908], 5, 191 [1909]; 7, 289 [1910] und die Patente von H. Kuzel in Baden bei Wien, z. B. D. R. P. Kl. 12g, 186 980 [1907].

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: sehr langsames Absitzen; überstehende Flüssigkeit hellgelb.  
 KMnO<sub>4</sub>: wie K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Abscheidung von Mangandioxyd und Entfärbung der Flüssigkeit.  
 Ammoniummolybdat: feine Flocken, nach 3/4 Stunden klar.  
 Methylalkohol: ganz feine Flocken, 25–30 Minuten.  
 Äthylalkohol: noch feiner als Methylalkohol.

#### Verhalten gegen Säuren.

Verd. Salzsäure: kleine Flocken; nach 20–25 Minuten klar.  
 Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: schwächere Ausfällung als bei Salzsäure.  
 Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: äußerst langsames Ausflocken, nach 2–2 1/2 Std. klar. Die überstehende Flüssigkeit ist grün gefärbt.

Königswasser (sehr verd.): feine Flocken, nach 1/2 Std. klar.

Verd. HNO<sub>3</sub>: } sofortige Auflösung.

Konz. HNO<sub>3</sub>: } H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: feine Ausfällung, nach etwa 1 Stunde klar.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: etwas dickere Flocken als bei H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 50–60 Minuten.

Essigsäure: sehr feines Ausflocken; nach etwa 1 1/2 Stunden klar.

Oxalsäure: sehr feines Ausflocken; nach 70–80 Minuten klar.

Weinsäure: sofort Trübung und völliges Absitzen nach 3/4 Std.

Citronensäure: feine Flocken, schon nach 1/2 Stunden klar.

Pikrinsäure: feiner als bei Citronensäure; erst nach 60 Min. klar.

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: sehr feine Flocken; äußerst langsames Absitzen, nach etwa 2 Stunden klar.

Chlorwasser: nach etwa 3 Minuten alles völlig gelöst zu einer blauen Flüssigkeit.

Bromwasser: sofort alles gelöst, hellbraune Lösung.

Jod (in alkoholischer Lösung): ebenfalls alles gelöst; jedoch zuerst hellblaue Lösung; nach einem Tage tiefblau wie bei Chlorwasser.

Starke Kühlung in einer Kältemischung bewirkt schnelle Koagulation; nach dem Auftauen ist der Bodensatz auch durch Schütteln nicht mehr in Lösung zu bringen.

Bei näherer Betrachtung dieser Beobachtungen fällt in die Augen, daß das Hydrosol gegen Wasserstoffionen relativ beständig ist. Besonders bemerkenswert ist, daß auch Phosphorsäure nicht koagulierend wirkt. Alle alkalischen Elektrolyte bewirken dagegen sofortige Ausflockung, neutrale Elektrolyte flocken ebenfalls aus, jedoch wesentlich langsamer. Am schnellsten wirken Blei-acetat und Merkurinitrat, es folgen dann Merkuronitrat, Nickel- und Kobaltnitrat, und dann erst die übrigen Salze. Merkwürdig ist die starke Wirkung der sauer reagierenden Metallsalzlösungen.

Das durch Zinkstaub gewonnene pulvriges amorphe Molybdän ist nur wenig empfindlicher gegen Säuren als das kompakte Metall. Besonders heftig ist jedoch die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure: frisch hergestelltes Material reagiert — namentlich bei Zugabe von rauchender Salpetersäure — unter Funkensprühen. Auch Königswasser greift intensiv an, indem die Flüssigkeit zunächst tiefbraun, darauf rot wird. Dementsprechend ist das pulvriges Material auch gegen Wasser empfindlicher als das kompakte Metall (s. oben).

Das amorphe Molybdän läßt sich bei hohem Druck (200 Atm.) in geeigneten Stahlformen zu Stangen pressen, welche man im Wasserstoffstrom oder im Hochvakuum bei Temperaturen von etwa 1000° frittieren kann<sup>13)</sup>. Die Stangen werden hierbei kompakt und nehmen metallisches Aussehen an; benutzt man dieselben als Elektroden im Weißschen Vakuum-Lichtbogenofen<sup>14)</sup>, so macht das Abschmelzen<sup>14)</sup> zu Tropfen bzw. Kugelchen bei Stromstärken von 60–80 Amp. zwar Schwierigkeiten, aber es gelingt, die Enden der Stäbe zu schmelzen. Werden diese abgeschlagen, mit Schmirgelpapier gereinigt, mit Ammoniak gewaschen und getrocknet, so

<sup>13)</sup> Näheres s. bei E. Wedekind, LIEBIGS Ann. 395, 160 [1912].

<sup>14)</sup> Reines Molybdänmetall schmilzt sehr hoch, und zwar nach den neuesten Messungen von Pirani und Altertum (Ztschr. Elektrochem. 29, 58 [1923]) bei 2870° ± 40° abs.

erhält man geschmolzene Stücke, welche 94 % Molybdänmetall neben 0,33 % Eisen und 0,18 % Silicium enthalten und ein spezifisches Gewicht von 9,14 bei 18° besitzen (das gefrittete Material hat eine Dichte von 8,32). Ein

zum Vergleich zur Verfügung gestelltes geschmolzenes Molybdänmetall aus der Metallglühfadentechnik zeigte eine Dichte von 9,15, daraus hergestellte Drähte eine solche von 9,55. [A. 321.]

## Über Quecksilbervergiftung.

Von Landesgewerbebeamt Prof. Dr. HOLTZMANN, Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 28. Februar 1927.)

Im folgenden teile ich einige Beobachtungen über leichtere gewerbliche Quecksilbervergiftungen mit, die in den Jahren 1920/21 in einer Fabrik auftraten, welche sich mit der Herstellung von elektrischen Gleichrichtern beschäftigt.

Im Anfang ging man aus Unkenntnis der Gefahr sehr unbekümmert mit dem Quecksilber um. Beim Auseinandernehmen und Auffüllen der Gleichrichter gelangte verhältnismäßig viel Quecksilber auf die Apparate und den Boden, woselbst es der freien Verdunstung ausgesetzt war. Wurden Apparate vor ihrer völligen Abkühlung auseinandergenommen, so wuchs damit die Verdunstungsgefahr.

Bei vierzehn Arbeitern wurden Symptome gefunden, die wohl den Beginn einer Quecksilbervergiftung darstellten. Bisweilen waren die Symptome stärker ausgesprochen, so daß ein Zweifel über die Deutung der Ursache nicht aufkommen konnte.

Die subjektiven und objektiven Krankheitszustände waren bei fast allen Untersuchten die gleichen: Blasses Aussehen, zum Teil Gewichtsabnahme, Kopfschmerzen, Appetitmangel, Verdauungsstörungen bis zum Erbrechen, starke Abgeschlagenheit, Speichelfluß, Entzündung der Mundschleinhäute, einmal mit Eiterung des Zahnfleisches, kleine Geschwüre, metallischer Geschmack im Munde und ein Gefühl, als ob die Zähne lang würden, wohl die Folge der Retraction des Zahnfleisches; daneben Hautaffektionen in Form von Aknepusteln und Geschwüren. Einmal fand sich Eiweißausscheidung im Urin. Im Vordergrund standen stets die nervösen Erscheinungen. Zittern der Finger fand sich nur einmal, alle Untersuchten aber klagten über große Reizbarkeit und leichte Erregbarkeit. In einem Fall mit wohl vorhandener psycho-

pathischer Disposition steigerten sich die Erregungszustände bis zu heftigen Wutausbrüchen, während von den Angehörigen und Mitarbeitern wesentliche Reizbarkeit vor Aufnahme der Arbeit an den Gleichrichtern bestimmt in Abrede gestellt wurde. Auffallend war es, daß diese leichten Vergiftungen verhältnismäßig lange auch nach Aussetzen der gefährlichen Arbeit bis zu ihrem Abklingen brauchten. Ein Jahr kann als die Norm bezeichnet werden.

Nach Durchführung der Sanierungsmaßregeln, Abkühlenlassen der Gleichrichter vor Inangriffnahme, Legung eines fugenlosen Fußbodens, Luftabsaugung, hygienischer Einrichtung der Wasch-, Umkleide- und Badeeinrichtungen mit Gelegenheit zum Mundausspülen, Verbot des Nachhausesnehmens von Arbeitskleidern, Arbeitswechsel, sind in den letzten Jahren die Erkrankungen sehr viel seltener und leichter geworden.

In der gleichen Stadt hatte sich in den Jahren 1907/10 auf dem Postamte eine Reihe teils ziemlich schwerer Vergiftungen ereignet, die lange nicht erklärt werden konnten, bis man die Ursache in einem im Zimmer aufgestellten elektrischen Apparat mit Quecksilberkontakt entdeckte.

Einen weit schwereren Fall sah ich bei einem Arbeiter, der an drei Tagen ein aus der Kriegszeit noch vorhandenes Lot umschmolz. Die Untersuchung des Lotes in der chemisch-technischen Versuchsanstalt in Karlsruhe ergab einen Gehalt von 7,54 % Quecksilber. Der Mann zeigte große Mattigkeit, rheumatische Schmerzen in den Beinen, Kopfweh, stark entzündetes, schmierig belegtes Zahnfleisch mit sehr unangenehmem Geruch aus dem Munde. Die Genesung dieses akuten Falles ging verhältnismäßig rasch vor sich. [A. 27.]

## Erwiderung.

Zu der Abhandlung Rakusin u. Brodski: **Entwässerungsvorschlag an Metallsalzhydraten<sup>1)</sup>**. Die Verfasser sagen, es scheine neu zu sein, Glaubersalz an der Luft zu entwässern. Hierzu möchte ich bemerken, daß ich schon von dem Jahre 1902 betriebsmäßig in einer Fabrik am Niederrhein Glaubersalz in dieser Weise entwässerte, weil nur so ein sehr lockeres, voluminoses, für den Verwendungszweck besonders geeignetes Produkt erhalten werden konnte. Es ließ sich jedoch nicht mit jeder Sorte des kristallisierten Salzes die erwünschte physikalische Beschaffenheit erzielen, es zeigten sich manchmal erhebliche Unterschiede, sogar bei Sendungen von derselben Bezugssquelle.

Das Glaubersalz wurde auf mit Filtertüchern bespannten Holzrahmen in dünner Schicht ausgebreitet und öfter umgeschauft. Bei niedriger Temperatur oder höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft mußte etwas Wärme zu Hilfe genommen werden, damit die Entwässerung nicht zu lange Zeit erforderte.

F. W. Horst, Neckargemünd.

## Ergänzung und Berichtigung.

In dem Begrüßungsartikel zum 70. Geburtstage von Arthur Hantzsch, Heft 11, Seite 301 ff., ist unter den wissenschaftlichen Auszeichnungen noch ergänzend anzuführen, daß im Jahre 1909 anlässlich der 500-Jahr-Feier der Universität

Leipzig deren medizinische Fakultät A. Hantzsch die Würde eines Dr. med. h. c. verliehen hat und daß im Jahre 1916 die Wiener Akademie der Wissenschaften A. Hantzsch zu ihrem korrespondierenden Mitglied gewählt hat.

Auf Seite 302, linke Spalte, Zeile 8 von oben, muß es heißen: **Hydrocollidindicarbonsäureester** statt **Hydropyridindicarbonsäureester**. C. Paal.

## Neue Apparate.

### Kantkolben.

Eine neue Form von Kolben für das Laboratorium.<sup>1)</sup>

(Eingeg. 16. November 1926.)

Wenn der Chemiker Flüssigkeiten erhitzen muß, die nicht gerade große Mengen von Niederschlägen enthalten oder von besonderer Klebrigkeit sind, so besteht bei den üblichen Kolvengrößen im Laboratorium eigentlich kein Grund, sie auf einem Drahtnetz oder gar auf einer Asbestunterlage zu erhitzen, wenn man ein gutes chemisches Geräteglas benutzt. Daß man aber immer — außer beim Rundkolben — ein Asbestdrahtnetz oder dgl. ein-

<sup>1)</sup> Mitteilung aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott u. Genossen von Dr.-Ing. Paul H. Prausnitz. Der Kantkolben ist zum D. R. P. angemeldet.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39, 1347 [1926], Z. 22 v. o.