

118. C. Friedheim und M. K. Hoffmann: Zur Analyse der niederen Molybdänoxyde und des metallischen Molybdäns.

(Eingegangen am 12. Februar 1902.)

Mit einer Untersuchung über wässerlösliche blaue Verbindungen des Molybdäns, deren Resultate später mitgetheilt werden sollen, beschäftigt, waren wir vor die Nothwendigkeit gestellt, eine scharfe Methode zur Bestimmung der Menge des in ihnen vorhandenen niederen Oxydes des Molybdäns auszuarbeiten.

Die bisher hierfür benutzten Methoden bestehen vorwiegend darin, dass mit Hülfe eines Oxydationsmittels, wie Kaliumpermanganat<sup>1)</sup>, Kaliumbichromat<sup>2)</sup> oder Jod<sup>3)</sup>, der aufnehmbare Sauerstoff durch directe Titration ermittelt wird. Abgesehen davon, dass bei Entfärbung der blauen Flüssigkeit der Endpunkt der Reaction nicht scharf ist, liegt eine weitere Schwierigkeit darin, dass die blauen Lösungen leicht Sauerstoff aus der Luft absorbiren, was besondere Vorsichtsmaassregeln erforderlich macht, und schliesslich auch in dem Umstände, dass man mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten muss ( $1/100$ -normal), da der Gehalt der zu untersuchenden Substanzen an niederen Oxyden meist ein geringer ist.

Erwähnt sei gleich an dieser Stelle, dass, wenn es sich um die Untersuchung von in Wasser unlöslichen niederen Oxyden des Molybdäns handelt, man meistentheils derartig verfuhr, dass man die Sauerstoffaufnahme derselben durch die beim Erhitzen an der Luft eintretende Gewichtsvermehrung feststellte und andererseits durch Reduciren im trocknen Wasserstoffstrome Metall gewann, welches ebenso wie das gebildete Wasser gewogen wurde. Die letztere Methode ergab Muthmann<sup>4)</sup> keine besonders guten Resultate und auch Guichard<sup>5)</sup> äussert sich über dieselbe nicht befriedigt.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der weiter unten beschriebenen Methoden hätten wir eigentlich einer in Wasser löslichen Verbindung von genau bekanntem niederen Oxydgehalt bedurft. Eine solche würde allenfalls in dem kürzlich von Guichard<sup>6)</sup> näher untersuchten, sogenannten blauen Molybdänoxyd,  $MoO_2 \cdot 4 MoO_3 \cdot 6 H_2O$ , vorliegen. Aber die Eigenschaften dieser Verbindung sind solche, dass ihre Reindarstellung ausserordentlich schwierig ist, weswegen hier

<sup>1)</sup> Peter Kłason, diese Berichte **34**, 159 [1901]; Péchard, Compt. rend. **132**, 475 [1901].

<sup>2)</sup> G. Bailhache, Compt. rend. **133**, 1210 [1901].

<sup>3)</sup> Von der Heide, Dissertation, München 1897.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **1887**, 238.

<sup>5)</sup> Thèses: Recherches sur les Oxydes de Molybdène, 22—44, Paris 1900.

<sup>6)</sup> Ebendaselbst.

von der Benutzung derselben abgesehen werden musste. Wir waren daher genöthigt, unsere Versuche an dem auf trocknem Wege dargestellten, in Wasser unlöslichen Molybdändioxyd anzustellen.

#### Reindarstellung des Molybdändioxydes.

Die Darstellung des Molybdändioxydes erfolgt fast immer durch Reduction des Trioxydes im Wasserstoffstrome. Hierbei ist jedoch grosse Vorsicht nothwendig, da in dem Reactionsprodukte, falls man zu hoch hinaufgeht, Metall, falls man nicht hoch genug erhitzt, unzersetzes Trioxyd enthalten ist. Obgleich dasselbe unter dem Mikroskop einheitlich aussieht, schliesst es doch leicht, wie viele Analysen von uns ergaben, die genannten Verunreinigungen ein.

Guichard<sup>1)</sup>, dem eine sehr sorgfältige Studie über die Reindarstellung der Molybdänoxyde zu verdanken ist, fand, dass bei Anwendung von Temperaturen zwischen 300—470° reines Dioxyd erhalten wird. Seine Beobachtungen sind aber nur an äusserst geringen Mengen, 0.2—0.5 g, durchgeführt worden, und es stellte sich bei unseren Versuchen heraus, dass bei Benutzung dieser Methode zur Herstellung grösserer Mengen Dioxydes, selbst bei stundenlanger Einwirkung des Wasserstoffes (als Erhitzungsgefäß wird von uns ein Schwefelbad benutzt) immer noch viel unreducirtes Trioxyd zurückbleibt, während allerdings die Bildung von Metall vermieden wird. Die Entfernung des vorhandenen Trioxydes gelingt nun äusserst leicht, wenn man von einer gleichfalls von Guichard<sup>2)</sup> gemachten Beobachtung Nutzen zieht. Bei der qualitativen Untersuchung des blauen Molybdänoxydes wies er das Vorhandensein von Dioxyd in demselben dadurch nach, dass er die zu prüfende Substanz in einem Strome von trockner Chlorwasserstoffsäure erhitzte. Hierbei wird das vorhandene Trioxyd als Acichlorid verflüchtigt, während das Dioxyd, wie schon früher von den Berghe<sup>3)</sup> ermittelt hatte, bei dieser Reaction nicht verändert wird.

Dieselbe lässt sich nun sehr bequem dazu benutzen, um aus dem Reductionsprodukte das Trioxyd quantitativ zu entfernen. Nachdem man 5—7 Stunden im Wasserstoffstrome bei 450° redacirt hat, erhitzt man das in einem Porzellanschiffchen befindliche Gemenge nach vollständiger Verdrängung der Luft in einem Strome von trockner Chlorwasserstoffsäure zur dunklen Rothgluth. Diese Operation wird zwei- bis dreimal wiederholt, schliesslich die noch in dem Rohre vorhandene Chlorwasserstoffsäure nach dem Abkühlen desselben durch Kohlendioxyd entfernt. Erhitzen ist bei letzterer Operation zu ver-

<sup>1)</sup> Ebendaselbst. <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 475 [1901].

<sup>3)</sup> Bulletin de l'Academie royale de Belgique, 3. série, t. XXX, p. 127, [1896].

werfen, weil Molybdändioxyd in der Wärme durch Kohlendioxyd oxydiert wird. Das so erhaltene Präparat ist absolut reines Dioxyd, wie die später angegebenen Analysen erweisen<sup>1)</sup>.

### B e n u t z t e U n t e r s u c h u n g s m e t h o d e n .

#### a) Maassanalytische Methoden.

Um ein in Wasser unlösliches niederes Oxyd des Molybdäns oder auch hierher gehörende, in Wasser lösliche Verbindungen auf den Gehalt an niederen Oxyden zu untersuchen, verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Die feste Substanz wird mit einer hinreichenden Menge einer 10-prozentigen reinen Lösung von Ferriammoniumsulfat übergossen, das doppelte Volumen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, mit der etwa fünffachen Menge Wasser verdünnt und langsam zum Kochen erhitzt, bis alles gelöst ist.

Im Sinne der Gleichung



wird hierbei eine dem Molybdändioxydgehalt entsprechende Menge Ferrosalz gebildet, welche sodann in üblicher Weise durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt wird.

Es handelt sich also im Grunde genommen bei dieser Methode nur darum, an Stelle des schlecht zu titriren Molybdändioxydes eine äquivalente Menge bequem zu titriren Ferrosalzes mit Permanganat zu bestimmen. Das sich bildende Molybdäntrioxyd bleibt bei Anwesenheit einer genügenden Menge Schwefelsäure in Lösung. Der Endpunkt der Reaction lässt sich nach einiger Uebung gut erkennen, was vielleicht noch durch den von Rose-Finkener<sup>2)</sup> empfohlenen Zusatz von reinem Kaliumfluorid, um die Bildung un gefärbter Ionen herbeizuführen, befördert werden könnte.

Belege: 1 L  $\text{KMnO}_4 = 0.4005$  g disponibl. Sauerstoff.

0.1072 g $\text{MoO}_2$	erfordern	33.70 ccm $\text{KMnO}_4$	$= 12.59$ pCt. O
0.1098 »	»	34.20 »	$= 12.47$ »
0.1090 »	»	34.02 »	$= 12.50$ »
0.1119 »	»	35.12 »	$= 12.57$ »

Die Theorie erfordert zur Oxydation von  $\text{MoO}_2$  12.50 pCt. O.

Für die Untersuchung einer Verbindung, welche wasserlösliche niedere Oxyde des Molybdäns enthalten kann man die beschriebene Methode in dem Sinne abändern, dass die zu untersuchende Verbindung mit einem Ueberschuss titrirter, vorher mit verdünnter Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Wir sind dabei beschäftigt, die Trennung von Trioxyd und Dioxyd in geschilderter Weise zur quantitativen Untersuchung der gemischten Oxyde des Molybdäns anzuwenden und werden später über das Ergebniss dieser Untersuchungen berichten.

<sup>2)</sup> Handb. d. analyt. Chem. 1871, II, 927.

angesäuerter Kaliumpermanganatlösung versetzt wird, worauf schwach erwärmt und der Ueberschuss von Permanganat mit  $\frac{1}{10}$ -Oxalsäure sofort zurücktitriert wird. Die Resultate sind auch hier durchaus befriedigende. Eine Verbindung, die nach der Ferriammoniumsulfatmethode 7.06 pCt. Sauerstoff zur Oxydation erforderte, gebrauchte bei dieser Abänderung 7.055, 7.07, bzw. 7.08 pCt. Sauerstoff<sup>1)</sup>.

#### Verhalten des metallischen Molybdäns gegen Ferriammoniumsulfat.

Die oben beschriebene Ferriammoniumsulfatmethode lässt sich auch vorzüglich zur Oxydation von metallischem Molybdän benutzen, wobei man wie angegeben verfährt. Auch hier löst sich bei einem genügenden Ueberschuss von Schwefelsäure das Trioxyd vollständig auf.

0.0427 g Mo erforderten	53.43 ccm Permanganat	= 50.11 pCt. O
0.0778 » » 96.70 » »	= 50.10 » »	
0.0657 » » 81.91 » »	= 49.93 » »	

Die Theorie erfordert zur Oxydation von Molybdän 50 pCt. O.

Dieses Verhalten des Metalls ermöglicht es, das Atomgewicht des Molybdäns unter Zugrundelegung einer bisher nicht benutzten Methode zu bestimmen, womit wir bereits begonnen haben.

#### b) Indirecte gewichtsanalytische Methode.

Man hat vielfach den Sättigungsgrad niederer Oxyde dadurch zu bestimmen gesucht, dass man dieselben mit einer überschüssigen Menge ammoniakalischen Silbernitrates behandelte und das Gewicht des ausgeschiedenen Silbers zur Wägung brachte. So haben z. B. Philipp und Schwebel<sup>2)</sup>, sowie v. Knorre<sup>3)</sup> die Wolframbronzen untersucht, und man hat es auch nicht unversucht gelassen, metallisches Molybdän<sup>4)</sup> und Molybdändioxyd<sup>5)</sup> in derselben Weise zu behandeln. Bei den Letzteren sind jedoch bis jetzt nicht brauchbare Resultate erzielt worden, da entweder zu wenig oder zu viel Silber gefunden wurde. Der erste Umstand dürfte nach unserer Ansicht darauf zurückzuführen sein, dass bei Anwendung einer ammoniakalischen Silbernitratlösung die Reduction unter Umständen nicht bis zum Silber, sondern nur bis zum Silbernitrit geben kann, der letztere darauf, dass das gefällte, fein vertheilte Silber, wie wir gefunden haben, hartnäckig Molybdäntrioxyd einschliesst oder auch durch Silbermolyb-

<sup>1)</sup> Diese Methoden werden sich fraglos auch mit Vortheil zur Analyse der niederen Oxyde anderer Elemente, wie des Urans, Wolframs, u. s. w., benutzen lassen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 499 [1882]. <sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 27, 49.

<sup>4)</sup> Smith, Zeitschr. für auorgan. Chem. 1, 360 [1892].

<sup>5)</sup> Smith und Shinn, ebenda 7, 47 [1894].

dat verunreinigt sein kann, falls nicht genügend freies Ammoniak zugegen ist.

Diese Uebelstände lassen sich wesentlich verkleinern, wenn man das Metall oder die niederes Oxyd enthaltende Molybdänverbindung mit einer sehr verdünnten, ammoniakalischen Lösung von Silbersulfat behandelt. Am besten erwärmt man auf dem siedenden Wasserbade<sup>1)</sup> etwa eine Stunde unter öfterem Umrühren, lässt etwa 12 Stunden unter Luftabschluss stehen und decantirt das ausgeschiedene Silber durch ein dichtes Filter ab. Man wäscht sodann mit 10-procentigem, ganz schwach ammoniakalischen Ammoniumnitrat<sup>2)</sup> aus, löst das auf dem Filter befindliche Silber mittelst verdünnter Salpetersäure zu dem etwa im Reactionsgefäß hängen gebliebenen hinzu und fällt nun entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder titriert mit Ammoniumrhodanid.

1 ccm Rhodanolösung	=	0.00938 g Ag	=	0.0006948 g O.
0.1225 g Mo O <sub>2</sub>	erfordern	21.70 ccm Rhodanolösung	=	12.31 pCt. O
0.1485 » »	»	26.40 « »	=	12.35 » »
0.2063 » »	»	36.81 « »	=	12.39 » »
0.2027 » »	»	36.22 « »	=	12.41 » »
0.1241 » »	»	22.83 « »	=	12.78 » »

Bern. Anorganisches Laboratorium der Universität, den 10.2.1902.

## 119. O. Anselmino: Das dritte Tribromid des Pseudo-cumenols.

(Eingegangen am 12. Februar 1902.)

Nachdem die Constitution des zweiten Pseudocamenoltribromids festgestellt war<sup>3)</sup>), lag der Wunsch nahe, nun auch das dritte Isomere kennen zu lernen und die früher aufgefundenen Gesetzmässigkeiten an diesem bestätigt zu finden.

Zu diesem Zwecke nahm ich die darauf hinzielenden Versuche von Auwers und van de Rovaart<sup>4)</sup> wieder auf und gelangte durch schrittweises Bromiren des *o*-Oxy pseudocumylalkohols (I), dessen Constitution durch das Endergebniss vorliegender Untersuchung sicher

<sup>1)</sup> Eine Ausscheidung von Ammoniumsilbersulfat muss wegen der Schwerlöslichkeit dasselben vermieden werden.

<sup>2)</sup> Wenn auch nach Stass und Carey Lea (Sill [3], 44, 444) Silber in minimalen Mengen in lufthaltigem Ammoniak löslich ist, so wird hierdurch doch bei der grossen Differenz der Aequivalente die Genauigkeit der Methode nicht beeinträchtigt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 131 [1902]. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 302, 100 [1898].