

Dieses Verfahren ist ohne Nennung des Namens des Verfassers in die Literatur übergegangen¹⁾. Im Anschluss daran verweist Donath²⁾ auf seine Arbeiten über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen chemischen Analyse durch Ammonium- und Natriumthiosulfat und auf die unmittelbare Trennung des Aluminiumhydroxyds von Eisenhydroxyd mit Natriumthiosulfat³⁾.

Die Silbernitratreaktion auf Thiosulfat hat O. Hackl⁴⁾ näher untersucht. Silbernitrat ist ein äusserst empfindliches Reagens auf Thiosulfat; wenige *mg* Thiosulfat, in 100 *ccm* Wasser gelöst, ergeben sofort eine weissliche Trübung, die rasch dunkel wird, Zehntelmilligramme im gleichen Volumen nach wenigen Sekunden deutlich sichtbare Färbung der Flüssigkeit nach Braungelb. Die Grenze der Empfindlichkeit ist etwa 0,1 *mg* S₂O₃ in 100 *ccm* Wasser bei Ausführung in einem gewöhnlichen Reagenzglas (14–16 *mm* Durchmesser) entsprechend 0,01 *mg* S₂O₃ in 10 *ccm*; in engeren Gläsern liesse sich diese Menge noch verringern.

H. Brückner.

Molybdänbestimmungsmethoden. Eine neue volumetrische Methode stammt von G. Denigès⁵⁾, der Molybdät-Ion in saurer Lösung mit Aluminiumfolie reduziert und anschliessend mit Permanganat titriert.

Durch Vorversuche stellte der Verfasser fest, dass bei Anwendung verschiedener Mengen von Molybdän von 5 *mg* aufwärts bis 40 *mg* die verbrauchten *ccm* Permanganatlösung dem angewendeten Molybdän genau proportional waren. Aus dem Verbrauch an Permanganat schliesst er auf die Entstehung einer Verbindung Mo₃O₅ = Mo₂O₃ · MoO₂, deren stabile Struktur durch den gleichbleibenden Permanganatverbrauch gewährleistet wird. Dieser Verbrauch ändert sich nicht, wenn man das Volumen oder die Mengen von Säure und Aluminium abändert.

Die volumetrische Bestimmung wird wie folgt vorgenommen. In einen Kolben von 400–500 *ccm* Inhalt, der an einen Rückflusskühler angeschlossen werden kann, gibt man die 40 *ccm* betragende molybdänhaltige wässrige Lösung, zu der man noch 4 *ccm* Schwefelsäure zufügt. Die Molybdänmenge kann zwischen 5 und 40 *mg* liegen. Nach Zugabe von etwa 0,1 *g* Aluminiumfolie, wie man sie zum Einwickeln von Schokolade benutzt und von welcher 100 *qcm* etwa 0,25–0,30 *g* wiegen, schliesst man an den Rückflusskühler an und bringt den Kolbeninhalt rasch zum Kochen. Man erhält genau 1½ Stunde in gelindem Kochen, während welcher Zeit die Reduktion beendet und die Aluminiumfolie aufgelöst ist, wenn sie die angegebenen Maße besitzt. Man nimmt den Kolben vom Kühler ab und titriert sofort mit 0,1 *n*-Permanganatlösung. Die Lösung ist nach der Reduktion, je nach dem Molybdängehalt gelb- bis rotbräunlich und wird beim Zusatz der Permanganatlösung allmählich und schliesslich

¹⁾ H. Wölbling, Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons, und Zinns. In der Sammlung „Die chemische Analyse“ (1914). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 49, 117 (1910); 50, 5 (1911). — ³⁾ C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse I, 6. Aufl., S. 577 (1875). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 47, 210 (1923). — ⁵⁾ Compt. rend. 184, 330 (1927).

vollständig entfärbt. Dann titriert man vorsichtig weiter bis zur bleibenden Rosatönung.

1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 3,60 *mg* Molybdän. Zieht man von dem Permanganatverbrauch den Blindwert ab, den man ein für allemal durch einen Versuch mit denselben Mengen Säure und Aluminiumfolie und derselben Einwirkungszeit aber ohne Molybdatlösung ermittelt, so erhält man die Menge Permanganat, die dem vorhandenen Molybdän entspricht. Der Blindverbrauch beträgt in der Regel 0,2 *ccm* Permanganatlösung.

Die Trennung der Molybdänsäure von der Wolframsäure und die Bestimmung der Molybdänsäure neben Wolframsäure gelingt unter bestimmten Bedingungen nach H. B. Merrill¹⁾ durch Behandlung der beiden Oxyde mit Selenoxychlorid.

Hydratisches Molybdäntrioxyd wird von Selenoxychlorid mit Leichtigkeit gelöst, nicht aber das geglühte Trioxyd, das selbst nach wochenlanger Behandlung nicht vollständig in Lösung geht. Setzt man etwas Schwefelsäure zu, so geht auch das geglühte Molybdäntrioxyd mit Selenoxychlorid leicht in Lösung.

Hydratische Wolframsäure wird durch Selenoxychlorid wie auch durch viele andere Körper in kolloidalen Zustand übergeführt, die geglühte Wolframsäure wird aber nicht im geringsten angegriffen.

Aus einem künstlich bereiteten Gemisch von geglühter Molybdän- und Wolframsäure lässt sich die erstere mit Selenoxychlorid quantitativ herauslösen, während die letztere ebenfalls quantitativ zurückbleibt. Die Trennung gelingt bei jedem Verhältnis der beiden Körper zueinander. Anders liegt aber der Fall, wenn geglühte Oxyde vorliegen, wie man sie im Gang der Analyse erhält. Beträgt hierbei der Gehalt des Oxydgemisches an Wolframsäure nicht mehr als 10%, so wird die Wolframsäure bei der Behandlung mit Selenoxychlorid so weit aufgelockert, dass sich alle Molybdänsäure extrahieren lässt, ist hingegen der Wolframsäuregehalt höher, so gelingt es nicht, die Wolframsäure frei von Molybdänsäure zu erhalten. Durch vorherige Abscheidung des grössten Teiles der Wolframsäure gelingt es aber, ein solches Mengenverhältnis herzustellen, dass die Trennung der beiden Körper nach der vorgeschlagenen Arbeitsweise möglich ist.

Geglühte Molybdänsäure wird um so leichter von Selenoxychlorid gelöst, je mehr Schwefelsäure zugegen ist. Ein Gramm Trioxyd wird von 30 *ccm* einer Lösung, die 15, 5 und 2 *ccm* Schwefelsäure enthält, in 30, 45 und 60 Minuten aufgenommen. Bei geringerem Schwefelsäuregehalt als 2 *ccm* ist die Auflösung nicht vollständig, und bei höherem Gehalt als 15% wird die Lösung zu dickflüssig. Als bestes Lösungsverhältnis erwies sich ein Gemisch aus einem Teil Schwefelsäure und fünf Teilen Selenoxychlorid. 30 *ccm* dieses Lösungsgemisches vermögen 1 *g* Molybdänsäure in 45 Minuten aufzunehmen, wenn die Operation durch Kochen unterstützt wird.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 2383 (1921).

Die Behandlung der Oxyde mit dem Lösungsgemisch wird in einem kleinen Erlenmeyerkolben vorgenommen, den man zur Vermeidung der Hydrolyse des Selenoxychlorids durch die Feuchtigkeit der Luft mit einem kleinen Uhrglas bedeckt. Dann kocht man so lange, bis keine Verminderung des Rückstandes mehr erfolgt. Der ungelöste Anteil der Oxyde wird auf einen mit Asbest gefütterten, gewogenen Goochtiiegel abfiltriert. Da die zurückbleibende Wolframsäure beim Auswaschen mit Wasser teilweise kolloidal wird und durchs Filter geht, wäscht man mit kleinen Mengen Selenoxychlorid und dann mit einer heissen, 10%igen Ammonitratlösung aus. Man glüht und wägt das Wolframtrioxyd. Die Molybdänsäure nimmt man aus der Differenz.

Wie bereits erwähnt, gelingt die Trennung nicht, wenn die zu untersuchende, im Gange der Analyse erhaltene und geglühte Oxydmenge mehr als 10% Wolframsäure enthält. Ist weniger als 10% Wolframsäure vorhanden, so wird aber die Wolframsäure durch die vorherrschende Molybdänsäure in solch fein verteiltem Zustand hinterlassen, dass sie Neigung hat durchs Filter und damit verloren zu gehen. Diese Schwierigkeiten können überwunden werden, wenn das Oxydgemisch in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung der grösste Teil der Wolframsäure durch Zusatz einer genügenden Menge Salpetersäure ausgefällt wird. (Dabei reisst aber die Wolframsäure Molybdän mit. W. H.) Die von der Wolframsäure abfiltrierte Lösung wird eingedampft, der Rückstand wird auf Rotglut erhitzt und ein aliquoter Teil davon mit Selenoxychlorid und Schwefelsäure wie angegeben behandelt.

Die nachstehende Zusammenstellung von Analysenergebnissen wurde mit einem mechanisch hergestellten Gemisch von Wolframsäure und Molybdänsäure erhalten.

	1	2	3	4	5	6	7	8
WO ₃ angewendet . .	0,0034	0,3330	0,2071	0,3506	1,4238	0,7500	0,7333	0,5065
„ gefunden	0,0032	0,3337	0,2074	0,3501	1,4224	0,7449	0,7327	0,5068
MoO ₃ angewendet . .	0,4967	1,5443	0,7437	0,7594	0,9435	0,2500	0,0856	—
„ gefunden	0,4969	1,5436	0,7434	0,7599	0,9449	0,2501	0,0862	—

Mit einer chemischen Mischung wurden die folgenden Zahlen erhalten.

	1	2	3	4
WO ₃ angewendet. . . .	0,0717	0,0417	0,0233	0,0156
„ gefunden	0,0720	0,0409	0,0243	0,0163
MoO ₃ angewendet . . .	0,6177	0,7439	0,7264	0,8570
„ gefunden	0,6174	0,7447	0,7254	0,8563

Das Selenoxychlorid stellte der Verfasser her durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Selendioxyd¹⁾ und Destillation im Vakuum.

Die Bestimmung der Molybdänsäure und ihre Trennung von der Wolframsäure bewirkt I. Koppel²⁾ nach dem Verfahren von J. Štěrba-Böhm und J. Vostřebal³⁾, bei dem das Molybdän aus ameisensaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden wird.

Man arbeitet folgendermaßen. Die Lösung, welche Molybdän und Wolfram als Molybdat und Wolframat enthalten muss und gewöhnlich alkalisch ist, wird mit Ameisensäure so genau als möglich neutralisiert. Dann gibt man je nach der vorhandenen Molybdänmenge einen oder mehrere *ccm* Ammonsulfidlösung zu und versetzt bei einem Gesamtvolumen von ungefähr 100 *ccm* mit etwa 5 *ccm* 80%iger Ameisensäure. Je nach der vorhandenen Menge Molybdän fällt entweder sofort ein brauner Niederschlag aus oder die Lösung färbt sich braun. Bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad setzt sich das Molybdänsulfid gut ab; auch die anfangs nur braun gefärbte Lösung wird schliesslich unter Abscheidung eines Niederschlags entfärbt, wenn nicht ein Teil des Molybdäns durch Verunreinigungen der Ameisensäure reduziert wurde. Die Lösung nimmt dann eine blauviolette Färbung an, die aber meist bei längerem Stehen auf dem kochenden Wasserbad verschwindet oder doch so schwach wird, dass nur noch unwesentliche Mengen von Molybdän in der Lösung enthalten sind.

Das braune Molybdänsulfid wird auf einen Goch- oder Neubauer-tiegel abfiltriert, mit Ameisensäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und als Sulfid nach Štěrba-Böhm und Vostřebal gewogen oder durch Glühen in Molybdäntrioxyd übergeführt.

g MoO ₃		Fehler		g WO ₃		Fehler		Verhältnis MoO ₃ :WO ₃
ange- wendet	ge- funden	mg	%	ange- wendet	ge- funden	mg	%	
0,1276	0,1269	− 0,7	0,55	0,3833	0,3823	− 1,0	0,26	} 1:3
„	0,1265	− 1,1	0,87	„	0,3814	− 1,9	0,5	
0,0319	0,0329	+ 1,0	3,1	„	0,3760	− 7,3	1,9	} 1:12
„	0,0326	+ 0,7	2,2	„	0,3788	− 4,5	1,2	
„	0,0327	+ 0,8	2,5	„	0,3810	− 2,3	0,6	
„	0,0324	+ 0,5	1,6	„	0,3822	− 1,1	0,3	
„	0,0330	+ 1,1	3,4	0,7666	0,7611	− 5,5	0,7	} 1:24
„	0,0327	+ 0,8	2,5	„	0,7602	− 6,4	0,8	
0,0060	0,0059	− 0,1	1,6	0,3833	0,3833	0,0	0,0	} 1:64
„	0,0061	+ 0,1	1,6	„	0,3829	− 0,4	0,1	
0,0030	0,0030	0,0	0,0	„	0,3830	− 0,3	0,1	} 1:127
„	0,0032	+ 0,2	6,6	„	0,3827	− 0,6	0,15	

¹⁾ V. Lenher, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 2498 (1920). — ²⁾ Chem. Ztg. **48**, 801 (1924). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **110**, 81 (1920).

Das Filtrat vom Molybdänsulfid dampft man zur Verjagung der Ameisensäure mit Schwefelsäure ein und bestimmt darin die Wolframsäure in bekannter Weise durch direkte Wägung oder nach vorausgehender Fällung mit Mercuronitrat.

In selbst hergestellten Lösungsgemischen von Ammonmolybdat und -wolframat erzielte der Verfasser bei der Trennung die auf S. 385 mitgeteilten Werte.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Molybdäns sind in Anbetracht der Schwierigkeit der Trennung von viel Wolframsäure als gut zu bezeichnen.

Die gravimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Molybdän in Wolfram führt Dorothy Hall¹⁾ unter Benutzung der Xanthogenatreaktion aus.

Alkalimolybdat gibt mit Kaliumxanthogenat je nach der vorhandenen Menge beim Ansäuern mit bestimmten Säuren eine nicht beständige rosa bis zwetschenblaue Färbung oder klebrige Fällung. Diese gefärbte organische Molybdänverbindung kann man mit organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln extrahieren und das Molybdän aus dem Auszug isolieren. Beim Glühen erhält man Molybdäntrioxyd, das gewogen wird.

Diese zuerst von M. Siewert empfohlene und später von S. L. Malowan²⁾ und von I. Koppel³⁾ vervollkommnete Methode krankt nach diesen Autoren an der Unbeständigkeit des Farbkörpers. Säuert man nur schwach an, so wird die Wolframsäure in die Metaform übergeführt und die Lösung bleibt klar, wenn nicht erhitzt wird. Phosphorsäure hält die Wolframsäure ebenfalls in Lösung.

Die Methode eignet sich nicht gut für Molybdänmengen über 5 mg, weil in diesem Fall, ebenso wie bei Anwesenheit von mehr als 1 g Wolfram, die Extraktion schwierig auszuführen ist.

Zur Ausführung der Methode wird die auf Molybdän zu untersuchende Alkaliwolframatlösung neutralisiert, in einen 200 *ccm* fassenden Scheidetrichter übergespült, auf 150 *ccm* verdünnt und mit 0,5 g festem Kaliumxanthogenat versetzt. Darauf gibt man wenige Tropfen Schwefelsäure (1:3) zu und schüttelt kräftig. Es entsteht zuerst eine weisse Trübung, die aber sofort Farbe annimmt. Man versetzt mit 10 *ccm* Chloroform, schüttelt mehrere Minuten kräftig und lässt die sich rasch absetzende Chloroformschicht in einen zweiten Scheidetrichter ab. Das Ausschütteln mit Xanthogenat, Säure und Chloroform wird so oft wiederholt, bis das letztere ungefärbt bleibt.

Die vereinigten Chloroformauszüge werden in dem zweiten Scheidetrichter mehrmals mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und dann in ein 150 *ccm*-Becherglas fließen gelassen, in dem man die Auszüge zur

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 1462 (1922); vergl. auch diese Ztschrft. **74**, 131 (1928). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **108**, 73 (1919); vergl. diese Ztschrft. **60**, 463 (1921). — ³⁾ Chem. Ztg. **43**, 777 (1919); vergl. diese Ztschrft. **60**, 464 (1921).

Trockne verdampft. Die zurückbleibende Molybdänverbindung wird durch Erhitzen in Sulfid und Oxyd übergeführt, das in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht wird. Nach dem Aufnehmen mit Wasser übersättigt man mit Natronlauge, leitet Schwefelwasserstoff ein, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an und führt den abfiltrierten und mit heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlag in MoO_3 über.

Mit Molybdän allein wurden die folgenden Resultate erhalten:

<i>mg</i> Molybdän angewendet	1,0	2,0	1,5	2,0	3,0	3,0	6,0
<i>mg</i> Molybdän gefunden	1,5	2,3	1,5	2,0	3,6	2,9	6,2.

Bei Gegenwart von 0,7 *g* Wolfram als Trioxyd ergaben sich die folgenden Zahlen:

<i>mg</i> Molybdän angewendet	1,0	2,0	1,5	1,5	2,0	3,1
<i>mg</i> Molybdän gefunden	1,1	2,0	2,0	1,6	1,7	2,7.

Die erhaltenen Zahlen sind nicht besonders gut, aber in Anbetracht der schwierigen Bestimmung annehmbar. In einem Wolframmetall, das frei von Molybdän sein sollte, wurden nach der angegebenen Methode 0,078 und 0,074% Mo gefunden. 4 andere Proben unbekanntes Molybdängehaltes wurden in Salpetersäure und Flußsäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht. Die gelben Oxyde wurden in Natronlauge gelöst, die Lösung wurde in den Scheidetrichter übergeführt und wie angegeben mit Xanthogenat und Säure versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt usw. Die erhaltenen Mengen Molybdäntrioxyd ergaben die nachstehenden Werte.

	1		2		3		4	
Molybdän <i>mg</i> gefunden	3,28	3,21	2,41	3,75	2,14	2,20	2,20	2,47
„ in %	0,28	0,27	0,217	0,224	0,40	0,41	0,38	0,44

Durch Ansäuern mit Essigsäure kann die Wolframsäure in Lösung gehalten werden. Die Essigsäure muss aber nach dem Xanthogenat zugesetzt werden; setzt man sie vorher zu, so fallen die Resultate infolge vorzeitiger Zersetzung der Molybdänverbindung viel zu niedrig aus. Bei Abwesenheit von Wolframsäure lässt sich der Farbkörper verlustlos extrahieren, bei Anwesenheit von Wolframsäure nimmt aber wieder die Beständigkeit des Molybdänxanthogenates ab, und es wurden im günstigsten Fall von 3,4 *mg* vorhandenem Molybdän 2,86 *mg* gefunden. Änderungen im Essigsäurezusatz bewirkten keinen Unterschied.

Entgegen den Angaben von Malowan hat Dorothy Hall festgestellt, dass Eisen, Nickel, Vanadin und Uran vor der endgültigen Bestimmung des Molybdäns abgeschieden werden müssen, weil diese Metalle mit Kaliumxanthogenat ebenfalls gefärbte Verbindungen eingehen, die ebenso wie die Molybdänverbindung in Chloroform löslich sind.

Die colorimetrische Bestimmung hat wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels und der Unbeständigkeit des Farbkörpers keine Aussicht auf Erfolg.

Über die Trennung von Vanadin und Molybdän durch Abscheidung des Molybdäns als Sulfid bemerken A. E. Stoppel, Ch. F. Sidener und P. H. M. P. Brinton¹⁾, dass die Abtrennung des Molybdäns als Sulfid durch Schwefelwasserstoff unter Druck die bessere Methode ist. Es bleibt zwar eine geringe Menge Molybdän in Lösung, da aber das Molybdänsulfid immer etwas Vanadin einschliesst, findet eine Fehlerkompensation statt. Fällt man die Lösung von Molybdän und Vanadin mit Ammonsulfid, 2–3 g Weinsäure und Salzsäure, so ist zwar die Fällung des Molybdäns quantitativ, da der Niederschlag aber auch Vanadin enthält, ist der Molybdänwert zu hoch, weil hier keine Fehlerkompensation vorliegt. Anstatt Ammonsulfid direkt zuzusetzen, leitet man auch besser Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung. Wird bei der zweiten Methode der Niederschlag wieder aufgelöst und nochmals gefällt, so erhält man gute Resultate.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Molybdän im Stahl ist nach E. Färber²⁾ das folgende:

Je nach dem Molybdängehalt werden 1–2 g Späne in einem 400 *ccm*-Becherglas mit Salzsäure (D 1,19) behandelt. Nach vollständiger Zersetzung fügt man 2 g Ammonpersulfat zu, um das Molybdän vollständig in Lösung zu bringen und das Wolfram zu oxydieren. Man filtriert und gibt zum Filtrat Ammoniak, bis die Lösung gerade noch sauer ist, erhitzt zum Sieden und leitet 20 Minuten lang kräftig Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen abfiltriert, zuerst mit heisser verdünnter Salzsäure, dann mit heissem destillierten Wasser vollständig ausgewaschen, in einem geräumigen Porzellantiegel verascht und gewogen. Der Veraschungsrückstand wird eine Stunde lang mit 15%iger Kalilauge in der Wärme behandelt. Den Tiegelinhalt spült man in ein Becherglas, verdünnt mit 150 *ccm* Wasser, erhitzt auf 80° C, filtriert das ungelöst Gebliebene ab, wäscht es mit heissem destillierten Wasser gut aus, verascht es und wägt es zurück.

In ähnlicher Weise verfährt W. F. Murray³⁾. Nach seinen Angaben leitet man in die auf 80° C erhitzte, mit Ammonpersulfat oxydierte, verdünnte schwefelsaure Lösung des Stahles rasch Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, verglüht und mit 20%iger Natronlauge gekocht. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat macht man salzsauer, setzt genügend Ammonacetat und etwas Eisessig zu und fällt mit Bleiacetat. Bei wolframhaltigen Stählen muss die gebildete Wolframsäure vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff durch Abfiltrieren entfernt werden.

¹⁾ Chem. News **130**, 353 (1925); durch Chem. Zentrbl. **96**, II, 1882 (1925). — ²⁾ Chem. Ztg. **51**, 471 (1927). — ³⁾ Chemist-Analyst **18**, Nr. 1, 10 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, I, 2559 (1929).

Ch. H. Cramer¹⁾ reinigt den veraschten unreinen Niederschlag von Molybdänsulfid durch alkalisches Schmelzen, wodurch die vorhandenen Verunreinigungen (Eisen, Chrom und Kupfer) entfernt werden.

3 g Stahl werden in 200 *ccm* Schwefelsäure von 3 Vol.-% gelöst; die Lösung wird mit genügend Persulfat versetzt, bis sie sich zu bräunen beginnt und alles Molybdän gelöst ist; dann verdünnt man auf 300 *ccm*, kühlt auf 70° C ab, leitet $\frac{1}{2}$ Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und filtriert den Niederschlag ab, sobald er sich abgesetzt hat. Man wäscht mit 2%iger Schwefelsäure aus und verascht das Filter in einem Platintiegel so, dass noch ein Teil des Papiers verkohlt zurückbleibt. Dann schmelzt man mit 2 g Soda bei bedecktem Tiegel 3 Minuten lang bei niedriger Temperatur. Die Schmelze kocht man einige Minuten mit 75 *ccm* Wasser und filtriert. Ist noch Papierkohle vorhanden, so wird das Chrom beim Schmelzen im bedeckten Tiegel bei Luftzutritt nicht oxydiert und bleibt zusammen mit Eisen und Kupfer als Oxyd beim Filtrieren zurück.

Das Filtrat wird abgekühlt, mit 25 *ccm* Schwefelsäure (1:1) versetzt, zur Vertreibung des Kohlendioxyds gekocht und wieder abgekühlt. Dazu gibt man 2 g granuliertes Zink. Ist dasselbe vollständig gelöst, so giesst man die heisse Lösung durch einen Jones-Reductor, wäscht mit $2\frac{1}{2}$ %iger Schwefelsäure nach und titriert sofort mit Permanganat. Ein Blindversuch wird nebenher in derselben Weise ausgeführt und bei der Berechnung berücksichtigt. Man schmelzt 2 g Soda, löst in 75 *ccm* Wasser und verfährt weiter damit wie bei der Analyse.

Zur Isolierung des Molybdäns trägt S. Little²⁾ die Stahllösung in Natronlauge ein. Die Analysenvorschrift lautet:

Man löst 2 g der Probe in 25 *ccm* Salpetersäure, vertreibt diese durch Einkochen mit Salzsäure und verdünnt mit 100 *ccm* Wasser. Diese Lösung fügt man tropfenweise zu 200 *ccm* 6%iger Natronlauge, kocht auf, lässt abkühlen, füllt auf 500 *ccm* auf, mischt und filtriert durch ein trocknes Filter.

Bei Gegenwart von Vanadin werden 250 *ccm* des klaren Filtrates mit Schwefelsäure (1:1) schwach angesäuert, auf 350 *ccm* verdünnt und $\frac{1}{2}$ Stunde mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, verascht und gewogen. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Natronlauge und bestimmt die Verunreinigungen zurück.

Bei Abwesenheit von Vanadin nimmt man 250 *ccm* des Filtrates, fügt unter Verwendung von Methylorange 4 *ccm* Salzsäure und zur Reduktion von Chromat etwas Alkohol zu und kocht auf. Zu der heissen Flüssigkeit gibt man 40 *ccm* 30%ige Ammonacetat- und 80 *ccm* 1%ige Bleiacetatlösung. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtriert man heiss, wäscht mit heissem Wasser aus, verascht, glüht und wägt als PbMoO_4 .

¹⁾ Chemist-Analyst Nr. 43, 9 (1925); durch Chem. Zentrbl. 96, I, 2585 (1925). — ²⁾ Chemist-Analyst Nr. 38, 19 (1922); durch Chem. Zentrbl. 94, II, 1052 (1923).

Bei der Analyse stellitähnlicher Legierungen, die Molybdän, Chrom und Kobalt als Hauptbestandteile enthalten, haben J. R. Camp und J. W. Marden¹⁾ nach verschiedenen Methoden, besonders nach der Methode von C. M. Johnson²⁾ ganz unzuverlässige, viel zu hohe Werte für Kobalt und Molybdän erhalten.

Die Verfasser lösten deshalb die Probe in Königswasser, dampften mit Schwefelsäure ab und fällten das Molybdän unter Druck mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Molybdänsulfid wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekocht, abgekühlt, und zur Trennung von Kobalt und Chrom wiederholt mit Natriumperoxyd gefällt. Das Kobalt wurde als Co_3O_4 gewogen. Das Filtrat von der $\text{Co}(\text{OH})_3$ -Fällung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und zur Zerstörung des Peroxyds gekocht. In dieser Lösung wurde das Chromat mit Ferrosulfat titriert, entweder elektrometrisch oder nach der Tüpfelmethode mit Ferricyankalium als Indikator.

In selbst hergestellten Lösungen von bekanntem Gehalt an Molybdän, Kobalt und Chrom wurden diese Körper innerhalb der Fehlergrenzen wiedergefunden. In aluminothermisch selbst erschmolzenen Legierungen fanden die Verfasser die nachstehenden Gehalte bei Verwendung einer geringen Einwage.

						Mittel
Mo	41,40	41,05	41,07	42,27	(41,79)	41,52
Co	50,30	51,63	(50,89)	50,66	51,00	50,89
Cr	7,63	7,69	7,59	7,16	7,75	7,56

(Die Übereinstimmung der einzelnen Werte ist nicht gut. Beim Molybdän ist die Differenz nicht gut verständlich. Beim Kobalt dürfte sie in der ungeeigneten Wägungsform und Trennungsweise von Chrom zu suchen sein, dagegen ist die verhältnismäßig gute Übereinstimmung beim Chrom überraschend. W. H.)

Eine empfindliche Reaktion auf Molybdat-Ion wird nach E. Montignie³⁾ mit Phenylhydrazin erzielt.

Eine gesättigte wässrige Lösung von Phenylhydrazin, die mit einigen Tropfen einer Mineralsäure versetzt ist, gibt in der Hitze bei Anwesenheit von Alkalimolybdat eine blutrote Färbung, bei sehr geringer Molybdänkonzentration eine rosa Färbung.

Das Reagens bereitet man durch Zusammenbringen von 3 Teilen Phenylhydrazin, 3 Teilen konz. Schwefelsäure und 65 Teilen Wasser. Die Empfindlichkeitsgrenze für Molybdat-Ion liegt bei 25×10^{-6} . Dann entsteht noch eine Rosafärbung.

Die Reaktion ist spezifisch für Molybdat-Ion. Jodate geben unter denselben Bedingungen eine Jodabscheidung, Persulfate eine schwache Gelbfärbung, Permanganat wird entfärbt, Vanadat gibt Grünfärbung während Perchlorate, Perborate und Wolframate ohne Einwirkung sind.

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 998 (1920). — ²⁾ Rapid methods for the chemical analysis of special steels, Steelmakings Alloys und Graphits (1914). — ³⁾ Bull. soc. chim. de France [4] 47, 128 (1930).

Arbeitet man ohne Säure, so entsteht an Stelle der Rotfärbung als Niederschlag ein rotbrauner Farbstoff, der Wolle braun färbt. Zu seiner Darstellung löst man z. B. 1 g Ammonmolybdat in 100 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt in einem Akt 50 ccm einer 2%igen Lösung von Phenylhydrazin zu. Nach 10 Minuten salzt man den Farbstoff mit Natriumchlorid aus, filtriert, wäscht ihn mit heissem Wasser aus und trocknet ihn. Geglüht, hinterlässt der Farbstoff einen Rückstand von 35,5% MoO_3 .

Unter dem Einfluss eines Oxydationsmittels, wie es das Ammonmolybdat darstellt, wird Phenylhydrazin in Diazoniumsalz übergeführt, das mit überschüssigem Phenylhydrazin und Molybdat den rotbraunen Azofarbstoff bildet.

Bei Umkehrung der Reaktion kann man Spuren von Hydrazin in einer Lösung entdecken. Fügt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten, konz. Lösung von Ammonmolybdat eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Phenylhydrazin und erhitzt, so entsteht eine schöne blaue Färbung, die durch Bildung von Molybdänblau hervorgerufen wird. 5 ccm einer Lösung von 1 Tropfen reinem Phenylhydrazin in 2 Liter Wasser geben noch die angegebene Reaktion. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei $6 \cdot 10^{-5}$.

Den Nachweis des Molybdäns in Stählen und Mineralien führen N. N. Tananaeff und G. Tkatschenko¹⁾ nach ihrer bekannten Tüpfelmethode aus.

Auf ein mit Salzsäure getränktes Stück Filtrierpapier trägt man je einen Tropfen der auf Molybdän zu untersuchenden Lösung und Kaliumrhodanidlösung nebeneinander auf. An der Berührungsstelle entsteht bei Gegenwart von Ferri-Ion ein roter Fleck, den man beim Betupfen mit Reduktionsmitteln wie Stannochlorid oder Natriumthiosulfat zum Verschwinden bringen kann. Enthält die Lösung Molybdän, entsprechend 0,001 mg in einem Tropfen = 0,02 ccm, so entsteht noch ein himbeerroter Fleck. Die Reaktion ist also äusserst empfindlich.

Titan, Uran und Vanadin stören die Reaktion nicht. Wolfram gibt einen blauen Fleck, der aber nicht auftritt, wenn man auf die Tropfstelle der zu untersuchenden Lösung noch einen Tropfen Salzsäure schichtet. Dadurch wird die in Säuren unlösliche Wolframsäure in der Mitte der Tropfstelle zusammengehalten, während das Molybdän an den Rand rückt und sich dort zu erkennen gibt. W. Hartmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Mit dem Nachweis und der Bestimmung von Nitrit und Sulfit nebeneinander in Salzgemengen und Fleischwaren hat sich E. Szabó²⁾ befasst. Für Salzgemege wurden folgende Verfahren ausgearbeitet: Zur qualitativen Prüfung löst man die zu untersuchende Probe in einer kleinen

¹⁾ Ukrain. chem. Journ. 4, 124 (1929); durch Chem. Zentrbl. 100, II, 2802 (1929). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 60, 389 (1930).