VIII. Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits.

Von

E. Dittler in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

Gelegentlich der Abfassung des Artikels über Wulfenit für das C. Doelter'sche Handbuch der Mineralchemie fiel mir bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur der Mangel an Wulfenitsynthesen auf, weshalb ich den Versuch unternahm, die Kenntnis der Bildungsweise dieses Mineralen durch einige Daten zu vermehren.

Bei der Ausführung der Experimente stand mir in reichlichem Maße das Material zur Verfügung, das Herr Prof. B. Granigg in Mies in Kärnten aufgesammelt hatte. Ich möchte Herrn Prof. B. Granigg auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank hierfür ausdrücken.

Ferner danke ich herzlichst meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. C. Doelter, in dessen Laboratorium ich die Versuche beenden durfte.

Wulfenit findet sich nicht allzuhäufig auf Bleierzlagerstätten und ist selten von grauer, häufiger von gelber und roter Farbe. Die Beobachtungen in der Natur lassen auf eine Bildung bei niedriger Temperatur schließen. Die gewöhnliche Ansicht ist, daß der Wulfenit als secundäres Mineral aus katogen umgewandeltem Bleiglanz entstanden sei¹⁾. Von den zahlreichen Pseudomorphosen von Wulfenit nach Bleiglanz, Cerussit, Kalkspat, Pyromorphit, Mimetesit u. a. sind die nach den beiden Mineralien Bleiglanz und Cerussit wohl am häufigsten.

So fand V. Dürrfeld²⁾ Wulfenit neben zerfressenem Bleiglanz gleichzeitig auf Cerussit und Pyromorphit aufsitzend.

1) A. W. Stelzner-Bergeat, Die Erzlagerstätten, 1904, 543.

2) V. Dürrfeld, diese Zeitschr. 1912, 50, 582.

Der Wulfenit gilt nach der herrschenden Ansicht als ein Mineral der Oxydationszone, denn er wird nach F. Cornu¹⁾ vom Ilsemanit Mo_3O_8 ²⁾ begleitet, das als Gel nur in der Zone der Oxydationsmetasomatose auftreten kann.

Ebenso wie die Vanadinsäure und die Chromsäure gehört auch die Molybdänsäure zu denjenigen Stoffen, welche der primären Gangfüllung meistens fehlen und erst im »eisernen Hute« angetroffen werden³⁾. Doch ist für die Herkunft so großer Mengen Molybdän, wie sie zu Mies, Raibl und Bleiberg in Kärnten im Kalkstein auftreten, noch keine zutreffende Erklärung gefunden worden⁴⁾.

Nach einer liebenswürdigen Mitteilung des Herrn Prof. B. Granigg ist das Vorkommen von Mies in Kärnten ungewöhnlich reich an Wulfenit; die Produktion an Wulfenit beträgt in Mies etwa 5—12 Waggon pro Jahr.

Speziell für die Wulfenite von Mies könnte vermutet werden, daß das Molybdän aus dem dem metamorphisierten Bleiglanz beigemengten Molybdänglanz stammt, sodaß die Wulfenitbildung auf einen Zersetzungs Vorgang, etwa durch Oxydation von Molybdänglanz, zurückzuführen wäre. Die chemische Untersuchung zahlreicher von Wulfenit umgebener Bleiglanzkerne auf Molybdän macht aber eine derartige Annahme unwahrscheinlich, da mit den gebräuchlichen chemischen Hilfsmitteln Molybdän nicht oder höchstens nur in Spuren nachzuweisen war. Aus geeigneten Versuchen erhellt ferner, daß der Molybdänglanz gegenüber dem Wulfenit sehr stabil ist, wie später gezeigt werden soll, sodaß auch aus diesem Grunde der obigen Hypothese Schwierigkeiten erwachsen.

An der stark zerfressenen Beschaffenheit der Mieser Bleiglanzvorkommnisse erkennt man, daß Auslaugungen statthatten, es finden sich zahlreiche Hohlräume, in denen sich krystallisierte Neubildungen angereichert haben. Nach unten zu geht der veränderte Bleiglanz mehr oder weniger plötzlich in das primäre Erz über. In Bleiberg gehen die tiefsten von Wulfenit begleitenden Gänge bis 400 m unter die Talsohle⁵⁾; in größerer Tiefe ist er noch nicht angetroffen worden.

An manchen Stufen der Mieser Vorkommen lassen sich sehr deutlich die verschiedenen Stadien der Wulfenitentstehung aus dem Bleiglanz verfolgen.

Ein Bleiglanz kern ist meist in einem Hohlraum von molybdänsaurem Bleioxyd, das oft noch sekundär mit kleineren Krystallen dieses Mineralen bedeckt ist, eingeschlossen. Man erkennt deutlich, wie die Umwandlung

1) F. Cornu, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1909, 17, 84. Ausz. diese Zeitschr. 51, 404.

2) H. Höfer, N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1874, 566.

3) A. W. Stelzner-Bergeat: Die Erzlagerstätten, Leipzig 1904—06, 553.

4) Derselbe, ebenda, 543.

5) R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten, Leipzig-Berlin 1904, 598.

in der Richtung von innen nach außen fortschritt. Oft sitzt auf dem trüb gewordenen Bleiglanz kern eine erdige Molybdänockerhülle und erst auf dieser sind die Wulfenitkrystalle aufgewachsen.

Die Oberfläche des metamorphisierten Bleiglanzes ist rau und matt gefärbt, oft wie von Säuren zerfressen und von nierenförmiger oder schaliger Textur, Krystalle sind nur noch selten zu beobachten.

Möglicherweise bildet sich Wulfenit noch heute aus Bleimineralien; so hält C. Schmidt¹⁾ die Wulfenite aus der Mine Collioux bei St. Luc im Val d'Anniviers (Wallis) für junge Bildungen, die erst im Laufe der letzten 50 Jahre entstanden sein mögen. Der Wulfenit findet sich dort im ausgehenden einer Quarzbank in der Nähe von Bleiglanz.

Herr Hofrat Dr. R. Canaval hatte auf der Halde des Christophistollens (Goldzeche Mölltal, Kärnten) Wulfenitkryställchen angetroffen, von denen er vermutet, daß sie eine sehr junge Bildung darstellen, und daß ihre Entstehung mit dem in der Nähe befindlichen Molybdänglanz einen ursächlichen Zusammenhang besitzt²⁾.

Die Stufe, welche mir Herr Hofrat Dr. R. Canaval freundlichst zur Verfügung stellte, enthält auf einem Bleiglanzkern eine limonitische Rinde und in einem kleinen Hohlraum eingewachsen eine kleine Wulfenit tafel neben etwas Kupferkies und Eisenspat. Molybdänglanz war an dem Stücke selbst nicht anzutreffen. Junge Wulfenitbildungen scheinen auch die kryptokrystallinen Überzüge zu sein, die ich im Kalkstein des Bleiberger Franz-Josef-Stollens bei km 3 und km 3/II auffand. Der Wulfenit tritt dort an Stelle des Bleiglanzes gangförmig auf, während Bleiglanz nur hier und da noch in kleinen Kernen anzutreffen ist. Der Wulfenit hat hier den Bleiglanz fast vollständig verdrängt.

E. Hatle beobachtete bei Tierrach in Steiermark³⁾ auf Eisenoocker aufgewachsen lichtgelbe Wulfenitkrystalle.

Auf den chemisch geologischen Vorgang, der zur Wulfenitbildung führt, werfen die wenigen bisher ausgeführten Synthesen nur wenig Licht.

Wir wollen hier absehen von den N. S. Manross'schen Versuchen⁴⁾ der Wulfenitbildung aus geschmolzenen $(NH_4)_2MoO_4$, $NaCl$ und $PbCl_2$, da sie für die Erklärung der Bildungsweise dieses Mineralen aus Lösungen nicht in Betracht kommen.

Erwähnenswert sind jedoch die Arbeiten G. Cesàro's⁵⁾, welcher aus alkalischen Lösungen von $PbCrO_4$ und $PbMoO_4$ innerhalb vier Monaten

1) C. Schmidt, *Eclogae geol. Helvet.* 1904, 7, 439.

2) Nach einer privaten Mitteilung.

3) E. Hatle, *Die Minerale des Herzogtums Steiermark*, 1885, 161.

4) N. S. Manross, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 1852, 81, 243.

5) G. Cesàro, *Bull. d. l'Acad. Roy. de Belg.* 1905, 327 u. diese Zeitschr. 1907, 43, 503.

unter dem Einfluß der atmosphärischen CO_2 kleine Gruppen von Krokoitnadelchen und ein graues, metallisch glänzendes Pulver von Wulfenit erhielt.

A. Himmelbauer¹⁾ vertritt auf Grund seiner Studien, welche er an den Wulfeniten Bleibergs machte, die Ansicht, daß die Bildung dieses Mineralen eine Art Hutbildung sei »da die Gegenwart der Molybdänsäure wohl nur durch Emporsteigen aus der Tiefe zu erklären sei, wird man zur Annahme eines doppelten chemischen Processes greifen müssen«. Mit G. Cesàro weist A. Himmelbauer darauf hin, daß alkalihaltige Molybdänsäurelösungen den Bleiglanz angegriffen haben und diese Lösungen des Bleimolybdates durch CO_2 -haltige Tagewässer wieder ausgefällt wurden. In den Vorkommen von Mies in Kärnten zeigt sich häufig zwischen dem Bleiglanzkern und dem darüber lagernden Wulfenit eine bis 4 cm dicke Limonitablagerung, ferner erkennt man bei genauem Zusehen zwischen dem Wulfenit und dem Bleiglanz mitunter eine Schicht von Bleicarbonat (Cerussit). Das Eisen der limonitischen Rinde stammt jedenfalls aus dem dem Bleiglanz beigemengten Pyrit und ist bei der Oxydation primär als Limonit niedergeschlagen worden. In Raibl fand ich neuerdings Wulfenit mit Cerussit zusammen.

Es scheint übrigens, daß in der Natur außer der reinen Verbindung PbMoO_4 auch isomorphe Mischungsglieder zwischen dieser und den entsprechenden Kalk- und Chromsalzen existieren.

So enthalten manche Wulfenite Kalk in größerer Menge, wie z. B. das von S. Koch²⁾ beschriebene Gelbbleierz von Chile, dessen Analyse zu der Formel $2\text{PbMoO}_4 + \text{CaMoO}_4$ führte.

W. Bodenbender³⁾ beschrieb ein Wulfenit-ähnliches Mineral, das sich von ihm durch ein über 7 liegendes spezifisches Gewicht unterschied. Das Mineral enthielt neben MoO_3 und PbO auch P_2O_5 , Ca und Fe .

Schultze⁴⁾ konnte aus dem Schmelzflusse Mischungen von PbMoO_4 mit PbCrO_4 bis zu einem Maximalgehalte von 42% des Krokoites in der tetragonalen Form herstellen.

Eigene Versuche.

Vom minerogenetischen Standpunkte aus ist die Kenntnis derjenigen Bedingungen, unter denen ein Mineral stabil ist, von Wichtigkeit.

Es wurde zunächst versucht, das Verhalten des Wulfenit gegen einige Gase und Lösungen festzustellen.

1) A. Himmelbauer, Tscherm. min. u. petr. Mitt. 1907, 26, 494. Ausz. diese Zeitschr. 47, 499.

2) S. Koch, Über den Wulfenit. Diese Zeitschr. 1882, 6, 394.

3) W. Bodenbender, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1904, 9, 52; Ausz. diese Zeitschr. 38, 305.

4) Schultze in P. Groth, Chem. Kryst., 1908, II, 384.

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIII.

Verhalten gegen Sauerstoff:

Beim Erhitzen feinsten¹⁾ in Wasser suspendierten Wulfenitpulvers auf 80° im O-Strome durch etwa 12 Stunden hindurch, tritt außer einer Farbenänderung ein Wechsel in den optischen Eigenschaften (der Brechungsquotient konnte wegen seiner Höhe unter dem Mikroskop nicht ermittelt werden) nicht ein.

Die Farbe wechselte dagegen von bräunlichgelb zu lebhaft zitronengelb.

P. Groth²⁾ hält die Annahme G. Rose's und A. Schrauf's, daß die Wulfenite ihre rote Farbe beigemengter CrO_3 oder V_2O_5 verdanken, nicht für richtig; P. Groth meint, daß eher ein organisches Pigment die Rotfärbung verursachen könne, denn viele rotgefärbte Vorkommen erweisen sich vollständig frei von CrO_3 und V_2O_5 .

Manche Wulfenite, wie die schön gefärbten Krystalle von Yuma (Arizona), enthalten organische Substanz; bei stärkerem Erhitzen wird diese unter lebhaftem Verknistern der Krystalle und hellen Flammenerscheinungen ausgetrieben, während die rote Farbe bestehen bleibt; dieselbe kann demnach nicht organischen Ursprungs sein. Nach Aufgabe der organischen Färbung wäre die Annahme statthaft, daß nach Analogie der Farbe von Kaliumbichromat, Krokoid u. a. bei Wulfenit eine Färbung durch Chrom vorliegt. Auch die Annahme des Vanadinpentoxyd V_2O_5 als färbendes Element wäre denkbar. Im Wulfenit von Wheatly Mine ist nach Smith³⁾ 1,28% V_2O_5 enthalten, ähnlich in dem Gelbbleierz von Bleiberg⁴⁾. Es scheint hierbei die Annahme der Färbung durch Chrom mehr für sich zu haben, wenn auch analytisch nachweisbares Chrom nicht in allen Wulfeniten vorhanden ist.

Um die Frage zu studieren, wurden einige Versuche angestellt: Ausgesucht rotgefärbte Kryställchen (Arizona) des Mineralen wurden im C. Doelter'schen Heizmikroskop im Luft- und CO_2 -Strome erhitzt:

1. Ein nach der Basis orientiertes Dünnschliffpräparat wurde zunächst bis auf 700° im Luftstrom erhitzt. Der Schnitt zeigte bei der konoskopischen Prüfung keine Veränderung. Auch die Farbe war erhalten geblieben. Der Schliff schmolz bei 1060° an das Quarzschälchen an, ohne daß eine Farbenänderung eintrat. Bei der Abkühlung fand ein Umschlag der Farbe nicht statt.

1) Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde das Wulfenitpulver durch ein Leinwandfilter auf die Korngröße von 0,04 mm gebracht.

2) P. Groth, diese Zeitschr. 1883, 7, 592.

3) Smith, Am. Journ. 1855, 20, 245.

4) L. Wöhler, Ann. d. Chemie u. Pharm. 1857, 102, 383.

2. Bei einem zweiten Versuch wurde ein ebenso orientiertes Präparat in dem von C. Doelter construierten elektrischen Mikrogasofen zur Vermeidung der Oxydation im CO_2 -Strom bis auf 1000° erhitzt. Das Präparat ruhte diesmal auf Platinfolie im Quarzschälchen. Das Blättchen war nahe bei 1070° noch optisch einaxig und negativ. Es schmolz bei 1070° zu einer zitronengelben Kugel, aus der bei der Abkühlung sich Krystalle nicht bildeten. Wulfenit ist demnach, ohne sich in eine zweite Modifikation umzuwandeln, bis zu seinem Schmelzpunkte stabil.

Würde die Farbe durch ein organisches Pigment hervorgerufen, so müßte bei so hoher Temperatur wohl ein Verlust der Farbe zu beobachten sein.

A. Himmelbauer¹⁾ fand, daß Wulfenit durch Bestrahlung mit Radium keine Farbänderung erfährt.

Mehrere Dünnschliffsplitter, größere Krystallbruchstücke und feinst gesiebtes Pulver eines hellen Mieser Wulfenites wurden durch zwei Wochen unausgesetzt mit dem ultravioletten Licht der Quecksilberlampe bestrahlt.

1. Das große Krystallbruchstück erhielt einen Farbumschlag von
5 orange k nach orange $4i$ 2).

2. Die nach (001) getroffenen Dünnschliffsplitter erlitten eine Farbänderung von

5 orange $u + v$ nach orange $s + t$.

3. Das mehlfeine Pulver wechselte seine Farbe von

7 gelb r nach 6 orange k .

Bei allen drei Präparaten, die sich nur durch ihre Größe voneinander unterschieden und von ein und demselben Fundorte (Mies in Kärnten) stammten, trat ein Dunklerwerden der Farbe ein, am ausgeprägtesten bei dem Pulverpräparat, das zitronengelb gefärbt eine Braunfärbung annahm. Das verfärbte Pulver wurde später dem Sonnenlichte ausgesetzt, wobei nach 48stündiger Bestrahlung der Farbenton 6 orange s , also nahezu die ursprüngliche Farbe beobachtet werden konnte. Die durch das ultraviolette Licht hervorgerufene Dunkelfärbung verschwand allmählich im Tageslichte.

Nun wurde künstlich hergestellter Wulfenit, gut gewaschen und getrocknet, dem Lichte der Quarzglaslampe ausgesetzt.

Die Farbe des synthetischen Wulfenit nach Radde's Farbenskala war beinahe weiß, 39 blaugrau t ; sie wird schon nach zweistündiger Bestrahlung 40 violettgrau l , also ganz dunkel, nahezu schwarz.

1) In C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

2) Nach Radde's internationaler Farbenskala.

Das Pulver des künstlichen Bleimolybdates mit der Formel

mit der Farbe 37 grüngrau *u*, wird nach 4 stündiger Bestrahlung 40 violettgrau *o*; es erhält einen Stich in das rote und wird bedeutend dunkler. Nach 48 stündiger Bestrahlung war das Pulver 40 violettgrau *k* geworden, während das unbeleuchtete Kontrollpräparat seine ursprüngliche helle Farbe beibehalten hatte.

Es scheint demnach die Eigenschaft, im ultravioletten Licht eine dunkle Farbe anzunehmen, allen Bleimolybdaten eigen zu sein.

Zur Kontrolle wurde aus Bleichlorid und Kaliumchromat ein Bleichromat frisch hergestellt und chlorfrei gemacht. Das getrocknete orangegelbe Pulver zeigte trotz mehrwöchentlicher Bestrahlung mit der Quarzglaslampe keine Spur einer Farbenänderung. MoO_3 -chromhaltige Krystalle von Arizona mit der Farbe des Pulvers 5 orange *t* werden nach zweitägiger Bestrahlung 4 orange *t*, also mehr orange, aber nicht dunkler. Daraus ergibt sich ein Unterschied gegenüber den chromfreien Krystallen von Mies, die alle dunkler werden. Es hat den Anschein, als ob die Farbe der Wulfenite eine Eigenfarbe, vielleicht herrührend von einem gelben Molybdänoxyd, ist, und daß die Beimischung von Chrom nur zur Folge hat, daß der Farbenton wie bei den Wulfeniten Arizonas intensiver rot wird.

Wenn, wie dies wahrscheinlich ist, die spezifisch rote Farbe der Wulfenite von Arizona durch eine isomorphe Beimengung von Rotbleierz herührt, so wäre nach Versuchen, die C. Doelter ausführte¹⁾, das Färbemittel des chromfreien Wulfenits als kolloidal anzunehmen.

Kolloidale Färbemittel verändern sich leicht im ultravioletten Licht, isomorphe Beimengungen dagegen nicht; damit wäre erklärt, weshalb die roten chromhaltigen Krystalle von Arizona ihre Farbe bei der Bestrahlung sehr viel mehr beibehalten als die gelben chromfreien Krystalle dieses Mineralen. Auch das jedem Sammler bekannte Ausbleichen der Wulfenite am Licht spricht für die Annahme eines sehr empfindlichen Färbemittels.

C. Doelter²⁾ untersuchte Chromverbindungen auf ihr Verhalten gegen Radium und ultraviolettes Licht und fand ebenfalls große Beständigkeit der Farben gegen beide Agentien. Nur Chromalaunlösung veränderte die Farbe durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen etwas.

Molybdänsäurelösung wird nach C. Doelter durch das ultraviolette Licht in seiner Farbe stark verändert von orangegrau nach graugrün, also

1) C. Doelter, l. c. 43—46.

2) Derselbe, Über kolloide Färbemittel im Mineralreich, Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1909, 4, 188.

dunkler, ähnlich wie es am Wulfenit beobachtet wird. Aus diesen Versuchen darf die Vermutung abgeleitet werden, daß die Farbe der Wulfenite weder durch ein organisches Pigment, noch durch eine Chrom- oder Vanadinverbindung zustande kommt. Letztere Elemente können wohl die Eigenfarbe stark nach rot verändern, aber die eigentlichen Urheber der Farbe sind sie nicht.

Verhalten gegen H_2S :

Feinst gesiebtetes Wulfenitpulver wurde in der Kälte durch 12 Stunden mit frischem H_2S -Wasser behandelt und gleichzeitig H_2S in die wässrige Aufschlammung eingeleitet. Der Rückstand enthielt neben unzersetzten Resten von Wulfenit ein braunschwarzes Gemisch von PbS und MoS_3 .

Nach dem Kochen des Niederschlages mit $(NH_4)_2S$ und etwas NH_3 , in dem das PbS ungelöst blieb, resultierte eine rotgefärbte Flüssigkeit, die kein Blei sondern nur Molybdän enthielt.

Wulfenit ist demnach gegen H_2S in höchstem Maße unbeständig, indem das Mineral von diesem Gas schon in der Kälte angegriffen wird. Das scheint auch der Grund zu sein, warum Pseudomorphosen von Wulfenit nach Molybdänglanz in der Natur fehlen.

Von H_2S wird Wulfenitpulver schon nach wenigen Minuten braun gefärbt. Behandelt man den aus dem Wulfenit erhaltenen Molybdäntrisulfid-rückstand mit Ammoniumsulfid unter gleichzeitigem schwachem Erwärmen, so erhält man ein krystallinisches Pulver von Molybdändisulfid.

Das Molybdändisulfid erwies sich als in lebhaft metallisch glänzenden, zuweilen sechsseitig begrenzten Blättchen krystallisiert. Die Krystalle gaben auf Papier und Porzellan einen dunkelgrauen Strich.

Die Boraxoxydationsperle war in der Hitze gelb bis dunkelrot, in der Kälte farblos, bei viel Zusatz schwarz.

Es hatte sich Molybdänglanz gebildet.

Verhalten gegen CO_2 :

a) In der Kälte: Feinstes Wulfenitpulver wurde in 1000 cm^3 dest. Wasser suspendiert und unter mehrmaligem Aufschütteln durch 3 Tage mit von 0 mittelst glühenden Kupfers befreiter CO_2 aus der Bombe behandelt.

Der Abdampfrückstand war so gering, daß er quantitativ nicht ermittelt werden konnte.

b) In der Hitze (1000°) lösen sich unter sonst gleichen Verhältnissen von 0,5925 g eingewogener lufttrockener Substanz 0,0217 g, das ist 3,66 %.

Der Rückstand war zum Teil zersetzt und undurchsichtig und braun geworden, bestand aber im übrigen durchaus noch aus Wulfenit. Ein mikroskopisch bestimmbares Bleicarbonat hatte sich nicht gebildet.

Verhalten gegen NaCl :

W. Meyerhoffer¹⁾ stellte »Stolzit« her, indem er Na_2MoO_4 mit 1 Mol. PbCl_2 zusammenschmolz.

Das Salzpaar $\text{PbMoO}_4 + 2\text{NaCl}$ ist im Schmelzflusse bei hoher Temperatur stabil gegen $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{PbCl}_2$; auch in wässerigen Lösungen ist bei Wasserbadtemperatur Wulfenit neben Natriumchlorid beständig, bei 14 tägiger Behandlung von feinstem Wulfenitpulver mit konzentrierter Kochsalzlösung auf dem Wasserbade gewahrt man auf den Wulfenitkrystallen unter dem Mikroskop einen braungelben amorphen Überzug. Im Filtrat der Kochsalzlösung fällt H_2S nach dem Ansäuern und mehrtägigem Stehen weder Blei noch Molybdän.

Kolloide Molybdänsäure nach Graham durch Hinzufügen von HCl zu Na_2MoO_4 (5 %) hergestellt, reagiert sauer und gelatiniert auf dem Dialysator; salzfrei wird die Säure wieder flüssig. Diese Säure wird durch die geringsten Mengen Bleiglanz zur Koagulation gebracht und ausgefällt. Unter dem Mikroskop ist das feine Bleiglanzpulver mit einer gelblichen Haut umgeben, welche am Krystalloid festhaftet und nur durch das Schleicher-sche Pergamentfilter vom Bleiglanz getrennt werden konnte. Ein Teil der Molybdänsäure blieb jedoch auch nach mehrtägiger Behandlung im Dialysator am Mineral festhaften.

Fig. 4.

Mit Reichert Imm. 8a phot.

Verhalten gegen NaHCO_3 :

1 g Wulfenit wurde in feinst gepulvertem Zustand am Wasserbad durch 6 Tage mit zweifach normaler Na_2CO_3 -Lösung behandelt. Das alkalische Filtrat enthielt Blei und Molybdän. Der abfiltrierte Rückstand löst sich nach dem Auswaschen unter CO_2 -Entwicklung vollständig in verd. HNO_3 (charakteristisch für Bleicarbonat). Unter dem Mikroskop besteht er aus hexagonalen, meist nach {0001} entwickelten Kryställchen (Fig. 4) von schwächerer Doppelbrechung als Wulfenit und optisch negativem Charakter; die Lichtbrechung liegt über Jodmethylen.

Da das Präparat im Kölbchen Wasser entwickelte, lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein Bleihydroxycarbonat handeln könnte.

Eine Analyse des lufttrockenen weißlichgrauen Pulvers ergab:

¹⁾ W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 1904, **38**, 307; Ausz. diese Zeitschrift **38**, 494.

Glühverlust ($H_2O + CO_2$) ¹⁾	14,3
PbO	86,6
	<hr/> 100,9

Dem Formelbild

entsprechen:

PbO	86,3
CO_2	14,3
H_2O	2,3
	<hr/> 99,9

Es entstand also Hydrocerussit, der sich auch in der Natur findet²⁾ und von L. Bourgeois³⁾ zum ersten Male synthetisch durch Einwirkung von basisch essigsaurem Blei auf Harnstoff bei 130° im geschlossenen Rohre hergestellt worden war.

H. Bequerel⁴⁾ brachte Bleisulfid in Natriumbikarbonat und beobachtete als Reaktionsprodukt Cerussitkrystalle. Aus Wulfenit bildet sich durch Na_2CO_3 kein Cerussit, sondern Hydrocerussit.

Von CO_2 -haltigen Wässern wird Wulfenit kaum angegriffen, von Natriumkarbonat dagegen rasch zersetzt.

Das erhaltene basische Bleikarbonat wurde nun mit verdünnter alkalischer Molybdänammoniumlösung in einer CO_2 -Atmosphäre durch etwa 90 Tage am Wasserbad behandelt.

Es geht aus der Literatur nicht klar hervor, welches Salz unter dem »käuflichen Ammoniummolybdat« gemeint ist.

Dem gewöhnlichen, chemisch reinen Salz des Handels wurde früher ohne Rücksicht auf den Wassergehalt die Formel $3(NH_4)_2O.7MoO_3$ gegeben. Nach Junius, J. Sand und F. Eisenlohe⁵⁾ führt es aber in Wirklichkeit die Formel $5(NH_4)_2O.12MoO_3$.

Löst man dieses Ammoniumsalz in Wasser, so tritt eine hydrolytische Spaltung ein, wobei sich freie H-Ionen bilden, welche der Lösung saure Reaktion verleihen. Durch Zusatz von etwas $NaOH$ verschwinden die H-Ionen und es kommt zur Bildung von MoO_4'' -Ionen nach der Formel:

1) Eine gesonderte quantitative Bestimmung von H_2O und CO_2 ließ die geringe Menge der Substanz nicht zu.

2) A. E. Nordenskiöld, Geol. För. Förhandl. 1876, 376. A. Lacroix, Bull. soc. min. 1885, 8, 35; Ausz. diese Zeitschr. 12, 643.

3) L. Bourgeois, Bull. soc. min. 1888, 11, 221; Ausz. diese Zeitschr. 18, 548.

4) H. Bequerel, Compt. Rend. 1866, 63, 1.

5) J. Sand und F. Eisenlohe, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1907, 52, 68.

Die Orthomolybdat-Ionen bilden sich demnach nur in alkalischer Lösung, und das war der Grund, warum die Molybdänlösung alkalisch verwendet wurde.

Die Polymolybdatlösung wurde durch Auflösen von 30,67 g reinem Ammoniummolybdat in 500 cm³ dest. Wasser hergestellt.

Nach der Entfernung der leicht löslichen Ammoniumsalze aus dem Niederschlag durch Auswaschen ergab sich unter dem Mikroskop ein Ge-

Fig. 2.

Mit Reichert Imm. Sa. phot.

menge von teils unangegriffenem Bleikarbonat, teils gelblich gefärbten, unregelmäßig begrenzten Polyedern eines Salzes, das in sehr verdünnter Natronlauge löslich war und daraus in quadratischen Pyramiden auskristallisierte (Fig. 2). Die mikroskopisch kleinen Kryställchen waren farblos und durchsichtig; die Doppel- und Lichtbrechung war sehr stark, und mit einem Tropfen konc. H_2SO_4 und etwas Alkohol befeuchtet, erhielt man eine blaue Lösung von Molybdänoxyd. Die chemische Analyse des mit sehr verdünnter HCl vom Karbonat getrennten Produktes war:

0,4739 g getrocknete Substanz gaben:

0,3447 PbS entsprechend 0,2908 PbO ,
0,2034 MoS_2 » 0,1827 MoO_3 .

In Prozenten:

	Kunstprodukt:	Wulfenit:
PbO	61,37	61,4
MoO_3	38,56	38,6
Summe:	99,93	100,0

Die optischen und chemischen Eigenschaften lassen das Kunstprodukt als Wulfenit erkennen.

Es gelang demnach die Synthese durch Abbau des natürlichen Minerals: Umwandlung desselben in ein wasserhaltiges Karbonat und neuerliche Verwandlung dieses in das Bleimolybdat.

Die Synthese läßt vermuten, daß dort, wo in der Natur sich neben Bleiglanz und Wulfenit Karbonate finden, die Entstehung der Molybdänverbindung aus dem Karbonat erfolgen kann; vielleicht ist dieses ein Zwischenprodukt bei der Entstehung des Wulfenites aus Bleiglanz.

Bleiglanz wird von reinen Molybdänlösungen nur sehr schwer und langsam angegriffen, während basisches Bleikarbonat sich schon nach kurzem Stehen mit einer gelben Rinde von Molybdänsalz überzieht.

Anderseits darf man nicht vergessen, daß das im Laboratorium wohl-gelungene Experiment im großen nicht wiederzukehren braucht, weil hierbei allerlei Umstände in Betracht kommen, welche den kleinen Einzelversuch kaum beeinflussen. Ein Wegweiser für die Entstehung des Wulfenit durch diese Synthese dürfte jedoch gegeben sein.

Darstellung eines künstlichen Bleimolybdates:

In den großen Handbüchern der Chemie (Dammer, Kraut-Gmelin) finden sich keine oder nur sehr spärliche Angaben über molybdänsaure Bleisalze. In Dammer's Handbuch¹⁾ findet sich folgende Notiz:

Bleinitrat gibt mit Alkalimolybdat einen starken weißen Niederschlag, löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Versuch: Wird in eine verdünnte heiße Lösung von Ammonium-molybdat ebensoviel konzentrierte heiße Bleichloridlösung eingegossen, daß eben alles Molybdän gefällt wird, und ein weiterer Tropfen Bleichlorid keine Trübung der Flüssigkeit mehr hervorruft, so erhält man einen gelblichweißen Niederschlag, der unlöslich in Wasser ist, sich aber in Salpetersäure und Salzsäure löst.

Noch einige Zeit aufgekocht und dann absetzen gelassen, läßt sich der Niederschlag durch Dekantieren waschen. Das chlorfreie Pulver wurde bei 115° getrocknet, wobei die Farbe von gelblichgrün zu blaugrün wechselte.

Unter dem Mikroskop ist das Pulver amorph. Nach dem Erhitzen wird es durchaus krystallinisch; man erhält einen sehr feinkörnigen Niederschlag von starker Licht- und Doppelbrechung. Eine konoskopische Untersuchung war wegen der Kleinheit der Körnchen nicht durchführbar.

Die Analyse des bei 115° getrockneten Salzes ergab:

0,6946 g abgewogene Substanz:

1. 0,2864 g PbS entsprechend 0,2672 g PbO ,
2. 0,4693 g MoS_2 „ 0,4224 g MoO_3 .

Die Bestimmung des Wassers erfolgte in einer gesonderten Probe nach der Methode S. L. Penfields und wurde von meinem Freunde, Dr. R. v. Gürgey ausgeführt, wofür ihm herzlichst gedankt sei.

0,4294 g Substanz enthielten 0,0033 g H_2O .

In Prozenten:	PbO	38,47
	MoO_3	60,77
	H_2O	0,77
	Summe:	100,04

¹⁾ Dammer, Handbuch d. anorg Chemie, III, 1907.

Die Molekularquotienten sind:

$$PbO : MoO_3 : H_2O = 0,1724 : 0,4220 : 0,0427.$$

Das Molekularverhältnis, wenn man die Prozente PbO wie im Wulfenit gleich 1 setzt, ist:

$$PbO : MoO_3 : H_2O = 1 : 2,45 : 0,025$$

oder:

$$1 PbO \cdot 2\frac{1}{2} MoO_3 (0,025 H_2O).$$

Das offenbar hygroskopisch gebundene Wasser geht erst bei hoher Temperatur weg (Kaolin, Nonttronit).

Das erhaltene Bleimolybdat löst sich in Na_2CO_3 -Lösung, und man erhält nach mehrtägigem Stehen an freier Luft ein weiß gefärbtes Pulver, das durchwegs krystallinisch ist.

Fig. 3.

Mit Reichert Objectiv 7 phot.

Unter dem Mikroskop erweist sich das neue Bleimolybdat als in hexagonalen oder trigonalen Prismen (Fig. 3) krystallisierend; der optische Charakter ist negativ, die Doppelbrechung und Lichtbrechung ist sehr stark ($\gg$ Jodmethylen). Die Krystalle sind in HCl 1 : 80 leicht löslich und wandeln sich mit etwas konc. Na_2CO_3 -Lösung in das basische Bleikarbonat um. Mit HCl 1 : 150 behandelt, läßt sich das Karbonat vom Molybdat nahezu quantitativ trennen.

Das künstlich hergestellte Bleimolybdat entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung durchaus nicht dem

Wulfenit. Es scheint vielmehr, daß nach Analogie der wasserhaltigen molybdänsauren Calcium- und Baryumverbindungen auch mehrere komplexe Bleisalze existieren, die in der Natur nicht bekannt sind.

Über die Einwirkung molybdänsaurer Lösungen auf Bleiglanz, amorphes Bleisulfid und Bleikarbonat sowie über eine spektroskopische Untersuchung verschieden gefärbter Wulfenite hoffe ich in einer zweiten Mitteilung Bericht erstatten zu können.

Mineralogisches Institut der k. k. Universität Wien.