Über wasserfreie Molybdate I.

Von

E. GROSCHUFF.

Mit 1 Figur im Text.

Untersuchungen von Schmelzlösungen der Molybdänsäure liegen bisher noch nicht vor. Bei der bekannten Neigung der Molybdänsäure zur Komplexbildung würde die Untersuchung des Verhaltens dieser Säure gegenüber Schmelzen von Salzen besonderes Interesse beanspruchen können. Die im Vergleich zur Chromsäure¹ größere Beständigkeit der Molybdänsäure liefs die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dafs es möglich ist, vollständige Schmelzdiagramme von Molybdänsäure mit ihren neutralen Salzen aufzunehmen. In der vorliegenden Abhandlung sollen uns die Molybdänsäure-Natriummolybdatschmelzen beschäftigen. Die angewandte Methode ist die in der Kaliumchromatarbeit¹ schon benutzte thermische Analyse von G. TAMMANN.²

I. Molybdänsäure-Natriummolybdat.

Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 , schmilzt nach kalorimetrischen Bestimmungen von CARNELLEY³ bei $759 \pm 2^\circ$. Ich fand durch Aufnahme der Abkühlungskurve bzw. Erhitzungskurve als Schmelzpunkt 791° . Im Gegensatz zur Chromsäure ist die Neigung zur Unterkühlung gering; es wurden nur Unterkühlungen um etwa 5° beobachtet. Bei Abwesenheit reduzierender Substanzen schmilzt das Anhydrid unzersetzt. In der Kälte weifs, färbt es sich beim Erhitzen gelb. Die Schmelze besitzt dunkelgelbe Farbe. In der Nähe der Schmelztemperatur beginnt das Anhydrid zu sublimieren; doch

¹ E. GROSCHUFF, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908), 102.

² G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 294.

³ CARNELLEY, *Journ. Chem. Soc.* **33** (1878), 273.

war bei den hier vorliegenden Versuchen die Menge des Sublimats stets so gering, daß die dadurch hervorgerufene Konzentrationsänderung ohne merklichen Einfluß auf die Abkühlungskurven blieb. Das Sublimat setzt sich im kälteren Teile des Porzellanschmelzrohres ab und kann leicht wieder mit der Schmelze vereinigt werden.

Natriumsalze der Molybdänsäure gibt es bekanntlich in großer Mannigfaltigkeit. Die Komponenten kommen in folgenden Proportionen vor: 1, 2, $2\frac{1}{3}$, 3, 4, 8, 10 und 16 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_2O . In der Regel enthalten diese meist aus wässriger Lösung gewonnenen Salze nach beträchtliche Mengen Krystallwasser. In wasserfreiem Zustand sind in der Literatur nur zwei Salze aufgeführt: Na_2MoO_4 und $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Das wasserfreie Natriummonomolybdat, Na_2MoO_4 , wird durch Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat und Molybdänsäure in äquivalenten Mengen oder durch Entwässern seiner Hydrate erhalten. Nach K. HÜTTNER und G. TAMMANN¹ schmilzt es bei 692° und zeigt zwei Umwandlungen bei etwa 600° und 400° . H. E. BOEKE² fand noch eine dritte Umwandlung und gibt die Umwandlungstemperaturen zu 619° , 587° und 431° an. Ich kann die Existenz dieser drei Umwandlungen bestätigen. Der thermische Effekt der Umwandlung bei 587° ist, wie BOEKE bereits angibt, so gering, daß er leicht übersehen werden kann. Infolge eines geringen Gehaltes an Sulfat sind die von mir gefundenen Umwandlungstemperaturen (vergl. Tabelle 2) meist niedriger als die von BOEKE angegebenen. Wie BOEKE gezeigt hat, bildet Natriummolybdat mit Natriumsulfat Mischkrystalle, deren Umwandlungstemperaturen mit zunehmendem Gehalt an Sulfat sich erniedrigen. Besonders stark ist die Erniedrigung bei der Umwandlung bei 431° ; bei einem Gehalt von 1.4% Na_2SO_4 betrug sie nach BOEKE ca. 200° . Daraus kann man entnehmen, daß das von mir verwandte Natriummolybdat etwa 0.1 bis 0.2% Sulfat enthalten haben muß. Für die vorliegende Arbeit schien es nicht wichtig, diese Verunreinigung zu berücksichtigen.

Zur Darstellung von Natriumdimolybdat schmolzen SVANBERG und STRUVE³ Natriumcarbonat und Molybdänsäure in dem entsprechenden Verhältnis zusammen. Die erhaltene krystallinische Masse zerfiel beim Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle, die sich nur schwierig in Wasser lösten. Aus der Lösung in heißem

¹ HÜTTNER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 219.

² BOEKE, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 359.

³ SVANBERG und STRUVE, *Journ. prakt. Chem.* **44** (1847), 265 u. 277.

Wasser erhielten sie ein Salz der Formel $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. ULLIK¹ fand, daß die Schmelze auch nach dem Zerdrücken unter Wasser noch die Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ besaß. Ferner fand der letztere, daß die Molybdänsäure beim Zusammenschmelzen mit Natriumnitrat in äquivalenter Menge das Natriumnitrat nur etwa zur Hälfte zersetzte; beim Behandeln mit Wasser blieb ein Rückstand, welcher der Formel $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ entsprach. Bei den Versuchen von ULLIK ist der Einwand, daß Gemische von dieser Zusammensetzung vorliegen können, nicht ganz ausgeschlossen. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Schmelzversuchen hervorgeht, existiert ein Natriumdimolybdat tatsächlich und kann das Entstehen eines anderen Salzes nicht in Frage kommen. Aus den Versuchen von ULLIK mit Natriumnitrat würde dann hervorgehen, daß das Natriumdimolybdat in der Schmelze nicht dissoziiert und gegen geschmolzenes Natriumnitrat widerstandsfähig ist.

Zu den Schmelzversuchen verwandte ich Molybdänsäureanhydrid MoO_3 und Natriummolybdatdihydrat, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, von KAKLBAUM. Das letztere gibt oberhalb 100° leicht das Krystallwasser ab. Als Heizquelle verwandte ich den früher² beschriebenen elektrischen Nickelofen; auch die sonstige Versuchsanordnung schließt sich der in der Chromatarbeit angegebenen an. Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 1 u. 2 und in Fig. 1 wiedergegeben. Im unteren Teil der Figur ist in Hilfsdiagrammen (mit willkürlichen Einheiten für die Zeit) die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation, sowie der Umwandlungspunkte dargestellt. Die Erhitzungskurven konnten in der Regel nicht verwertet werden, da das Ende des Schmelzens Ungenauigkeiten zeigte, offenbar infolge mangelhafter Durchmischung in der Schmelze, langsamer Einstellung des Gleichgewichtes und dergleichen.

Die Schmelzkurve $ABCDEFG$ in Fig. 1 zeigt infolge Auftretens einer Verbindung ein deutliches von zwei Minima B und D begleitetes Maximum bei C . Da das Maximum bei 50 Mol.-% MoO_4Na_2 liegt und die Zeitdauer der beiden eutektischen Krystallisationen bei 495 und 551° hier gleich Null wird, ist die Verbindung ein Natriumdimolybdat der Formel $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Die Abkühlungs- und die Erhitzungskurve zeigen nur einen dem Schmelzpunkt entsprechenden Haltepunkt. Das Natriumdimolybdat besitzt pris-

¹ ULLIK, *Ann. Pharm.* **144**, 204 u. 320; *Wien. Akad. Ber.* [2] **55** (1867), 774.

² E. GROSCHUFF, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908), 102.

Tabelle 1.

System Molybdänsäureanhydrid-Natriummolybdat. (Primäre und eutektische Krystallisation.)

Gehalt an Na_2MoO_4		Primäre Krystallisation			Eutekt. Krystallis.	
Gew.-%	Mol.-%	Abkühlungs- geschwindigkeit in ° C pro Sek.	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.
(MoO_3)						
0	0	0.32	791	470	—	—
10	7.2	0.29	732	—	487	175
20	14.9	0.26	626	—	493	300
25	18.9	0.20	561	—	491	360
30	23.0	0.19	—	—	494	420
32.3	25.0	0.18	—	—	499	440
35	27.3	0.18	506	—	499	400
40	31.8	0.19	531	—	495	295
50	41.1	0.25	582	—	489	130
($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$)						
58.86	50.0	0.25	612	400	—	—
60	51.2	0.24	607	—	—	—
70	62.0	0.22	592	—	550	200
75	67.7	0.22	575	—	550	290
80	73.6	0.21	554	—	552	380
85	79.8	0.23	586	—	552	295
90	86.3	0.24	623	—	549	190
95	93.0	0.25	655	—	546	125
(Na_2MoO_4)						
100	100	0.25	686	240	—	—

Tabelle 2.

System Molybdänsäureanhydrid-Natriummolybdat. (Umwandlungspunkte.)

Gewichts-% Na_2MoO_4	1. Umwandlung		2. Umwandlung		3. Umwandlung	
	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.
90	614	10	567	10	412	15
95	620	50	570	15	410	22
(Na_2MoO_4) 100	609	85	575	20	408	30
Na_2MoO_4 nach BOEKE	619	—	587	—	431	—
Na_2MoO_4 nach HÜTTNER und TAMMANN	600	—	—	—	400	—

matischen Habitus, welcher an den des Kaliumdichromats erinnert, und schmilzt bei ca. 612°. Durch Zusatz von Molybdänsäureanhydrid, bzw. Natriummolybdat wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

Fig. 1. Zustandsdiagramm Molybdänsäure-Natriummolybdat.

Umwandlungserscheinungen ähnlich den beim Kaliumdichromat beobachteten konnten beim Dimolybdat nicht wahrgenommen werden.

Bei den molybdänsäurereicheren Schmelzen von 0—50 Mol.-% Na_2MoO_4 krystallisiert primär von 0 bis ca. 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4

Molybdänsäureanhydrid, von ca. 24.5—50 Mol.-% Na_2MoO_4 Natriumdimolybdat, sekundär bei 495° das Eutektikum $\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, dessen Schmelze ca. 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4 enthält. Wie das Diagramm zeigt, liegen die experimentell ermittelten Werte für den Beginn der (primären) Krystallisation etwas niedriger, als den Kurven *AB* und *BC* entspricht. Wollte man diese Kurven den gefundenen Werten entsprechend zeichnen, müßte sich zwischen etwa 23 und 26 Mol.-% Na_2MoO_4 eine Lücke befinden, und es wäre hier das Auftreten einer neuen Phase, etwa eines Natriumtri- oder -tetramolybdates, zu erwarten. Nach Beobachtungen bei 25 Mol.-% Na_2MoO_4 , namentlich mikroskopischer Natur, krystallisiert aber nur Molybdänsäureanhydrid und Natriumdimolybdat aus. Die Unstimmigkeit ist daher lediglich auf Unterkühlungserscheinungen zurückzuführen. In Übereinstimmung hiermit wurden aus den Erhitzungskurven für das Ende der Schmelzung zum Teil höhere Zahlen erhalten, als den Kurven *AB* und *BC* entsprechen.

Bei den molybdänsäureärmeren Schmelzen von 50—100 Mol.-% Na_2MoO_4 krystallisiert primär von 50 bis etwa 73 Mol.-% Na_2MoO_4 ebenfalls Natriumdimolybdat, von 73—100 Mol.-% Na_2MoO_4 je nach der Krystallisationstemperatur eine der drei Modifikationen α , β , γ des Natriummonomolybdates, und zwar zwischen den Punkten *D* und *E* γ -Natriummolybdat, *E* und *F* β -Molybdat, *F* und *G* α -Molybdat. Sekundär krystallisiert zwischen 50 und 100 Mol.-% Na_2MoO_4 bei 551° das Eutektikum $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, dessen Schmelze ca. 73 Mol.-% Na_2MoO_4 enthält. Außerdem ließen sich auch die Umwandlungen der jeweils ausgeschiedenen Natriummolybdatmodifikationen beobachten.

Die Kurve *DG* geht ohne merkliche Knicke durch die Punkte *E* und *F*, in welchen die Umwandlung von β - in γ -, bzw. α - in β - Na_2MoO_4 in Berührung mit der Schmelze erfolgt.

Zusammenfassung.

1. Molybdänsäureanhydrid schmilzt (bei Zutritt von Luft) unzersetzt bei etwa 791° .
2. Wasserfreies Natriummolybdat kommt, wie BOEKE bereits fand, in vier Modifikationen vor, und zeigt drei thermisch wahrnehmbare Umwandlungspunkte.
3. Molybdänsäureanhydrid und Natriummolybdat bilden beim Krystallisieren aus dem Schmelzfluß nur eine Verbindung: Natriumdi-

molybdat, $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$; Schmelzpunkt 612° ; Eutektikum mit $\gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ bei 551° und 73 Mol.-% Na_2MoO_4 ; Eutektikum mit Molybdänsäureanhydrid bei 495° und 24,5 Mol.-% Na_2MoO_4 .

4. Aus den Versuchen von ULLIK läßt sich folgern, daß das Natriumdimolybdat im Schmelzfluß gegen Natriumnitrat beständig ist und nicht in seine Komponenten dissoziiert.

Charlottenburg, 12. Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1908.