Über die Hydrate des Wolframtrioxyds.

Von GUSTAV F. HÜTTIG und BRUNO KURRE.

Mit 1 Figur im Text.

In der Literatur sind folgende Hydrate des Wolframtrioxyds beschrieben:

ferner eine große Anzahl von Wolframsäuren mit wechselndem oder unbestimmten Wassergehalt, zu denen auch die Parawolframsäuren $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}^4)$ und die kolloidalen Modifikationen zu zählen sind. Aber auch bei denjenigen Verbindungen, für die die Literatur bestimmte Formeln angibt, ist die Existenzfähigkeit oder zumindest die angegebene stöchiometrische Zusammensetzung vielfach bestritten; als bestbekannte Verbindung ist die gelbe Wolframsäure anzusehen.

Unsere Untersuchungen beabsichtigen durch eine systematische Entwässerung von wasserreichen Wolframtrioxydhydraten alle im stabilen Zustande existenzfähigen Hydrate darzustellen und durch gleichzeitige Messungen von Zersetzungdruck und -temperatur ihre Affinitäten zueinander zu bestimmen.

Als **Ausgangspräparat** für die systematische Entwässerung wurde die gelbe und die weiße Wolframsäure gewählt.

¹⁾ C. D. BRAUN, *Journ. prakt. Chem.* 91, 39 und 41; E. ZETTNOW, *Pogg. Ann.* 130, 46, J. 1867, 215. Vgl. auch GMELIN-KRAUT, Handbuch III, 1, 7. Aufl. S. 1405.

²⁾ ABEGG und AUERBACH, Handbuch IV, 1, 2, S. 789f.

³⁾ GMELIN-KRAUT, Handbuch III, 1, 7. Aufl., S. 729.

⁴⁾ Daselbst, S. 727.

⁵⁾ A. CARNOT, *Compt. rend.* 79, 640; J. 1874, 1241.

Darstellung der gelben Wolframsäure: 20 g reines Calciumwolframat (von E. MÉRCK) wurden in ein siedendes Gemisch von 50 ccm Wasser, 40 ccm konzentrierte Salzsäure und 40 ccm konzentrierte Salpetersäure eingetragen, der entstehende gelbe Niederschlag achtmal mit schwach salzsaurem Wasser dekantiert und dann durch Zusatz von 50 ccm konzentriertem Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit filtriert. Aus dem klaren, auf Siedehitze erwärmten Filtrat wurde neuerdings durch Säurezusatz (60 ccm Wasser, 50 ccm Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure) die gelbe Wolframsäure ausgeschieden, die mehrmals mit reinem Wasser dekantiert, filtriert (Zsigmondyfilter) und dann neuerdings in reinem Wasser aufgeschlämmt wurde. Nach vierzehntägigem Stehen unter zeitweiligem Hindurchleiten eines elektrischen Stromes (Platinelektroden), setzte sich die Emulsion ab, die nach Abhebern der überstehenden klaren Flüssigkeit am Wasserbad eingengt und dann im Eksikkator über festem Ätznatron bis zur staubigen Trockne gebracht wurde.

Analyse dieses Endproduktes: Irgendwelche Spuren von Salzsäure konnten nicht festgestellt werden. 0,9561 g verloren beim Glühen 0,0768 g, demnach enthält das Präparat 8,03% H_2O entsprechend einer stöchiometrischen Zusammensetzung $WO_3 \cdot 1,13 H_2O$.

Darstellung der weißen Wolframsäure: Aus 10 g reinem Calciumwolframat wurde auf einem dem eben beschriebenen ähnlichen Wege die gelbe Wolframsäure dargestellt und dieselbe mit so viel konzentriertem Ammoniak versetzt, daß sie sich fast vollständig auflöste; nach dem Filtrieren wurden zu dem mit Eis gekühlten Filtrat 70 ccm konzentrierter Salzsäure tropfenweise zugesetzt und die so ausgefällte und dann filtrierte Wolframsäure wurde neuerdings in konzentriertem Ammoniak gelöst und die Ausfällung mit Salzsäure wie eben beschrieben bei Lichtabschluß wiederholt. Nach dem Abfiltrieren im Dunkeln wurde das Filter sechsmal mit je 25 ccm reinem Wasser gewaschen. Trotz dieser reichlichen Wässerung enthielt das Präparat noch geringe Mengen Salzsäure und Ammoniak. Das noch sehr feuchte Produkt wurde sofort dem beabsichtigten systematischen Wasserabbau unterworfen.

Je nach der gewählten Darstellungsmethode ist die Neigung der weißen Wolframsäure, allmählich eine gelbe Farbe anzunehmen, verschieden groß. Ein besonders aufbewahrter Teil des in oben beschriebener Weise dargestellten Präparates zeigte auch nach vierzehn Tagen noch keinen Gelbstich.

Analyse: 5,2735 g des Präparates verminderten beim Erhitzen im Quarzrohr auf Rotglut (die Einzelheiten sind in Tabelle 3 mitgeteilt)

ihr Gewicht auf 0,7251 g, wobei die geringe Menge des in der Substanz enthaltenen Ammoniumchlorids als leichtes Sublimat im kalten Teil des Rohres verblieb, also mitgewogen wurde, während sich die Substanz selbst infolge geringer Reduktion zu niederen Oxyden indigoblau färbte. Der Gewichtsverlust von 4,5484 g ist größtenteils auf Kosten des Wassers und geringer Mengen freier Salzsäure und freien Sauerstoffes zu setzen. Nach dem Vertreiben des Ammoniumchlorids wog die Substanz 0,7161 g, woraus sich der Ammoniumchloridgehalt mit 0,0090 g berechnet. Durch nachfolgendes Erhitzen der Substanz im Sauerstoffstrom wurde das gesamte in der Substanz enthaltene Wolfram in das gelbgrüne Wolframtrioxyd übergeführt und dessen Gewicht mit 0,7180 g bestimmt; es verbleiben somit auf den Wassergehalt nebst geringer Mengen freier Salzsäure 4,5465 g. — Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Salzsäure wurde ein neuer Teil des Präparates mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht und die übergehenden Dämpfe aufgefangen und mit Silbernitrat gefällt; das Gewicht des AgCl betrug 0,0162 g entsprechend 0,0041 g Salzsäure, während die eingewogene Menge WO_3 im Kolbenrückstand mit 0,1822 g bestimmt wurde.

Die Zusammensetzung des Präparates ergibt sich demnach: $\text{WO}_3 = 13,6\%$, $\text{H}_2\text{O} = 86,05\%$, $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,2\%$, freie $\text{HCl} = 0,15\%$. Bei den den Abbau betreffenden Rechnungen blieb die freie Salzsäure unberücksichtigt.

Die experimentelle Anordnung des Abbaues ist ausführlich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung beschrieben.¹⁾ In unserem Fall wurde die Genauigkeit der Ablesung durch Verwendung eines Kathedometers erhöht. Die Einwage für die Versuchsreihe mit der weißen Wolframsäure und für die zweite Versuchsreihe mit der gelben Wolframsäure wurde in ein schmales, 45 cm langes, einseitig geschlossenes Quarzrohr vorgenommen; dieses war zur Aufnahme der Substanz an seinem geschlossenen Ende etwas erweitert und sein offenes Ende war zu einem Konus ausgearbeitet, der in einem entsprechenden gläsernen Mantelschliff an der Apparatur gasdicht paßte.²⁾ Die Bedingungen, unter denen eine volumetrische Wasserdampfmessung zulässig ist, sind auch von der Art und der Vorbehandlung des Tensi-Endiometerglases abhängig. In unseren Fällen ist der jeweilige Gehalt der Substanz an Wasser meist durch Wägung bestimmt worden; bei den Versuchen, bei denen das Quarzrohr in Verwendung kam,

¹⁾ G. F. HÜTTIG und E. v. SCHROEDER, Über die Hydrate des Urantetr-oxyds und Urantrioxyds, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 243.

²⁾ Wir haben dieses Quarzrohr aus einer von W. BILTZ herrührenden Anordnung übernommen.

wurde dieses zuerst mit trockener Luft gefüllt, dann von der Apparatur abgenommen, äußerlich gereinigt und seine Gewichtsveränderung bestimmt. In einzelnen Fällen wurden zur Interpolation zwischen den gravimetrisch bestimmten Punkten auch volumetrische Messungen herangezogen.

Die Ergebnisse des Abbaues.

A) Abbau der gelben Wolframsäure.

1. Versuchsreihe: Von dem auf S. 45 beschriebenen Präparat wurden 1,9965 g eingewogen; auf Grund der Analyse entspricht dies 1,8861 g WO_3 und 0,1604 g H_2O . Die Ergebnisse des Abbaues sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1.

Lfd. Nummer	$p =$ Zersetzungs- druck in mm	$t =$ Zersetzungs- temp. (Celsius)	Anzahl mg Wasser im Bodenkörper (Wägung)	Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol WO_3
1	13,5	123	145	1,02
2	14,9	174		0,85
3	17,9	186		0,49
4	13,8	189	47	0,33
5	11,0	188		0,24
6	11,3	195		0,15
7	10,0	239	9	0,06
8	9,7	325		0,00

Tabelle 2.

Lfd. Nummer	$p =$ Zersetzungs- druck in mm	$t =$ Zersetzungs- temp. (Celsius)	Anzahl mg Wasser im Bodenkörper (Wägung)	Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol WO_3
1	20,5	16	2934	12,62
2	14,5	20	2273	9,78
3	12,2	17	1536	6,61
4	11,5	15,5	1240	5,33
5	11,1	16,5	705	3,30
6	8,9	13	587	2,52
7	9,9	15,5	424	1,82
8	12,0	20	314	1,35
9	13,0	21		1,30
10	10,3	21,5		1,25
11	8,8	22		1,21
12	8,9	31		1,16
13	8,9	54	257	1,11
14	9,8	94		1,05
15	8,7	120		1,00
16	14,1	163	218	0,94
17	8,9	218,5	16	0,07
18	7,6	278	9	0,04

2. Versuchsreihe: 3,2540 g (bestehend aus 2,9927 g WO_3 und 0,2613 g H_2O) desselben fein zerriebenen Präparates wurden mit 2,6725 g Wasser überschichtet und unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur vierzehn Tage stehen gelassen. Die Substanz zeigt kaum eine merkliche Farbänderung, die über ihr stehende Flüssigkeit ist klar. Die Ergebnisse des Abbaues sind in Tabelle 2 mitgeteilt.

Bei dem Abbau der gelben Wolframsäuren geht die Farbe aus einem satten Gelb allmählich in ein helleres grünstichiges Gelb über.

B) Abbau der weißen Wolframsäure:

5,274 g von der auf S. 45 beschriebenen, breiartigen Substanz (laut Analyse enthaltend 0,718 g WO_3) wurden einem Abbau unterzogen, dessen Ergebnisse in Tabelle 3 mitgeteilt sind.

Tabelle 3.

Lfd. Nummer	$p =$ Zersetzungs- druck in mm	$t =$ Zersetzungs- temp. (Celsius)	Anzahl mg Wasser im Bodenkörper (Wägung)	Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol WO_3
1	10,4	16	3380	60,61
2	10,9	16	3317	59,48
3	16,6	21	2504	44,90
4	13,7	20	896	16,07
5	15,5	27	350	6,28
6	15,4	32,5		2,85
7	15,5	36		2,44
8	15,4	42	113	2,03
9	15,4	54		1,62
10	13,2	66,5		1,26
11	12,0	85	53	0,95
12	14,6	129		0,64
13	12,0	180		0,39
14	7,6	305		0,24
15	11,5	Rotglut	0	0

Gleich nach Beginn des Abbaues verliert die Substanz ihr feuchtes Aussehen und ist bei einem Wassergehalt von noch 16 Molen völlig bröcklig; die ursprünglich rein weiße Farbe wird hier allmählich gelbstichig grau, um erst bei einem Wassergehalt von nur 0,24 Molen pro 1 Mol WO_3 die blauschwarze Färbung anzunehmen. Bei dem ganzen Abbau zeigt das Volumen der festen Substanz ein auffallend starkes Schwinden.

Faßt man die in den Tabellen 1—3 mitgeteilten Ergebnisse in ein Diagramm zusammen, so ergibt sich folgendes Bild (s. Fig. 1).

Die auf die von uns dargestellte **weiße Wolframsäure** sich beziehende Kurve (strichpunktiert) läßt in keinerlei Weise auf das Bestehen irgendeiner chemischen Verbindung, also auch nicht auf die Existenz eines Wolframtrioxyddihydrates schließen. Sie zeigt das ausgeprägte Verhalten einer Adsorptionsverbindung, deren Wassergehalt sich je nach den Umständen stetig ändern kann.

In dem Zustandsdiagramm **der gelben Wolframsäure** ist sehr auffallend, daß es sich deutlich aus zwei der Eigenart nach untereinander gänzlich verschiedenen (in der Fig. mit *a* und *b* unterschiedenen) Bestandteilen zusammensetzt; hiervon zeigt *a* den Charakter einer Adsorptionsverbindung, wie wir ihn ohne alle Nebenerscheinungen auch bei der weißen Wolframsäure sehen, während sich *b* dem treppenförmigen Verlauf nähert, wie ihn die Phasenregel für den Zerfall einer den stöchiometrischen Gesetzen unterliegenden chemischen

Fig. 1.

Verbindung fordert und die in unserem Fall der chemischen Zusammensetzung

entspricht. Wir sind der Ansicht, daß hier ein doppeltes Überschneiden des Existenzgebietes einer Art Adsorptionsverbindung mit dem Existenzgebiete einer reinen chemischen Verbindung (H_2WO_4) vorliegt. Dort wo die chemische Verbindung höhere Zersetzungswerte als die Adsorptionsverbindung annimmt (das ist hier etwa zwischen WO_3 , 0,1 H_2O und WO_3 , 1 H_2O),

verschwindet die Existenzberechtigung der Adsorptionsverbindung; in gleicher Weise verschwindet unterhalb $\text{WO}_3 \cdot 0,1 \text{H}_2\text{O}$ und oberhalb $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ die Existenzberechtigung der chemischen Verbindung. Nicht zu übersehen ist auch der Umstand, der auch bereits bei den Verbindungen $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet wurde¹⁾, daß nur die Abgabe des zweiten halben Moles Wasser bei einem scharf definierten Umwandlungspunkt erfolgt und zwar in unserem Falle — abgesehen von dem durch Adsorption gebundenen Wasser — bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ mm}$ und $t = 188$.

Ein Vergleich der Existenzgebiete der weißen und gelben Wolframsäure untereinander gibt — insoweit wir es hier mit reversiblen Vorgängen zu tun haben — die Umwandlungsmöglichkeiten dieser beiden Verbindungen ineinander an: Bei einem Wasserdampfdruck von etwa 15 mm soll unterhalb ungefähr 76° und oberhalb 158° die weiße Wolframsäure (wegen des höheren Zersetzungsdrukkes) die stabilere sein, zwischen 76° und 188° soll hingegen die gelbe Wolframsäure die beständigere sein. Dies würde mit den bekannten Tatsachen in Einklang stehen, daß man durch Aufschlammung von Wolframtrioxyd in reinem Wasser bei Zimmertemperatur weiße Wolframsäure erhält, daß man hingegen beim Erhitzen und auf Schwefelsäurezusatz (geringer Wasserdampfdruck) die weiße Modifikation in die gelbe überführen kann, während man wiederum beim lang andauernden Kochen von Wolframat mit konzentrierter Schwefelsäure weiße Wolframsäure erhalten kann.²⁾

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. E. V. SCHROEDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 243.

²⁾ MARIIGNAC, *Ann. chim. Phys.* [3] **69** (1863), 14.

Clausthal im Harz, Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1922.