

Röntgenuntersuchung der Trioxyde von Wolfram, Molybdän und deren Hydraten.*)

Von H. C. BURGER.¹⁾

Das höchste Oxyd des Wolframs: WO_3 kann bekanntlich in äußerlich sehr verschiedenen Formen auftreten. Bald sind es hellgelbe, ziemlich große Kristalle, bald bildet es lange, dünne, dunkelblau oder grün gefärbte Nadeln.²⁾ Ist es wasserhaltig, so erscheint es oft wie ein gelbes oder oranges, sehr feines Pulver, dessen Zusammensetzung ungefähr mit der Formel $WO_3 \cdot H_2O$ übereinstimmt, ohne daß man hieraus sicher entscheiden kann, ob hier eine chemische Bindung vorliegt oder eine Absorption von Wasser. In diesen und anderen Fällen ist, zur Aufklärung der Beschaffenheit, eine ausführliche Untersuchung dieser zweikomponentigen Systeme nötig. So kann man z. B. durch Messung von Dampfdrucken als Funktion der Zusammensetzung etwaige Verbindungen auffinden. Diese Methode ist aber ziemlich umständlich und nicht geeignet zur schnellen Orientierung.

Ein schnelles und doch vollkommen sicheres Mittel zur Entscheidung der genannten Frage, ist die Untersuchung des Stoffes mittels Röntgenstrahlen. Fällt ein paralleles Bündel von homogenen Strahlen auf ein Kristallpulver, so wird das Röntgenlicht nur von denjenigen Kristallflächen reflektiert, auf welche die Strahlen unter einem bestimmten, für Wellenlänge und Fläche charakteristischen Einfallswinkel auftreffen. Unter den zahllosen Kristallen des Pulvers gibt es immer noch viele, deren Orientierung dieser Bedingung genügt. Die reflektierten Strahlen bilden einen Kegelmantel, dessen halber Öffnungswinkel das Doppelte beträgt vom Winkel der auftreffenden Strahlen und der Fläche. Stellt man eine photographische Platte hinter das Präparat und senkrecht zu den Röntgenstrahlen,

*) Nach dem deutschen Manuskript des Verf. auf sprachliche Richtigkeit durchgesehen von E. BREHMER, Frankfurt a. M.

¹⁾ Nach dem deutschen Manuskript auf sprachliche Richtigkeit durchgesehen von E. BREHMER, Frankfurt a. M.

²⁾ Die Farbe wird verursacht durch eine kleine Quantität von niedrigeren Oxyden. (J. A. M. VAN LIEMPT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 [1921], 310).

so bilden hierauf die reflektierten Strahlen konzentrische Kreise; jeder Kreis wird verursacht durch die Reflektion der Strahlen auf eine Kristallfläche bestimmter Art, welche in mehreren Kristallen den richtigen Winkel bildet mit den einfallenden Röntgenstrahlen. Aus den Durchmessern der Kreise findet man leicht die Reflektionswinkel. Diese Methode gleicht im Wesentlichen der von DEBYE und SCHERRER¹⁾, ist aber einfacher und genügt meistens zur Charakterisierung chemischer Individuen.

Die Anwendung der genannten Methode auf die Oxyde des Wolframs ergibt nun, daß die Formen des Trioxyds²⁾, welche bei genügend hoher Temperatur gebildet sind, keinen Unterschied in den Reflektionswinkel zeigen, wie verschieden sie auch aussehen. Die Sinuswerte der Reflektionswinkel, soweit sie beobachtet sind, betragen, wenn man die α -Linie³⁾ der K-Strahlung des Kupfers verwendet:

0,207 (*s*), 0,231 (*sw*), 0,252 (*sw*), 0,292 (*m*), 0,325 (*m*), 0,357 (*sw*),
(*s* = stark, *sw* = schwach, *m* = mittelstark).

Untersucht man aber die Präparate, welche auf nassem Wege hergestellt sind, so findet man ganz andere Werte für den Sinus des Reflektionswinkels, nämlich:

0,147 (*m*), 0,225 (*s*), 0,268 (*sw*), 0,298 (*m*), 0,330 (*sw*).

Durch Erhitzen verliert der Stoff Wasser und gibt dann wieder die Reflektionen des Trioxyds. Die Analyse ergibt, daß die Quantität des bei Erhitzen ausgetriebenen Wassers ungefähr übereinstimmt mit der Formel H_2WO_4 . Dieser Stoff besteht also als eine selbständige chemische Verbindung mit eigener Kristallstruktur. Das Oxyd und dessen Hydrat haben keine Reflektionswinkel gemeinsam, also enthält das Oxyd kein Hydrat und das Hydrat kein Oxyd.

Es besteht noch ein zweites Hydrat des Wolframtrioxydes, die weiße Wolframsäure, welche eine größere Menge Wasser enthält als H_2WO_4 . Der Wassergehalt scheint auf die Formel H_4WO_6 zu deuten.⁴⁾ Die Röntgenanalyse gibt auch hier die Sicherheit, daß

¹⁾ P. DEBYE und P. SCHERRER, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math. Phys. Kl. 1916, 1.

²⁾ Die untersuchten Präparate und deren Analyse verdanke ich Herrn Dipl.-Ing. J. A. M. VAN LIEMPT, dem ich hierfür vielen Dank verschulde.

³⁾ Ein Filter von Nickel von 15—20 μ Dicke absorbiert die β -Linie fast vollständig, ohne die α -Linie zu sehr zu schwächen.

⁴⁾ ABEGO IV, 1, zweite Hälfte, 790, 1921.

keine Mischung vorliegt, sondern eine chemische Verbindung mit einem Kristallbau, welcher sich von dem des WO_3 und des H_2WO_4 unterscheidet.

Auch bei Molybdän hat sich herausgestellt, daß das Hydrat des Trioxyds eine chemische Verbindung ist. Es existieren also die Stoffe MoO_3 und H_2MoO_4 mit verschiedenen Kristallstrukturen.

Die beschriebene Methode, die selbstverständlich noch auf mehrere Weisen modifiziert werden kann, ist imstande auch ohne die, zwar interessante, aber umständliche und zeitraubende, vollständige Raumgitterbestimmung des Kristalls, das Vorhandensein von festen chemischen Verbindungen zu konstatieren, und in Mischungen die Komponenten neben der Verbindung aufzufinden. Die Methode gestattet in einer Mischung fester Stoffe die Phasen zu finden, während die chemische Analyse nur imstande ist, die Komponenten zu bestimmen.

Die Röntgenanalyse kann also bei der Bearbeitung vieler chemischer Problemen sehr gute Dienste leisten, zumal nur einige Milligramme Substanz nötig sind.

Eindhoven, Physikalisches Laboratorium der Philips Glühlampenfabriken A. G. März 1922.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1922.
