

# Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate.

Von

CARL FRIEDHEIM und RICHARD MEYER.

Bei einer Untersuchung des natürlichen Calciumwolframiats — des Scheelits — von den verschiedensten Fundorten entdeckte H. TRAUBE<sup>1</sup> einen bis dahin vollständig übersehenen Molybdängehalt desselben und fand ferner, daß auch käufliche, aus Wolframit hergestellte Wolframsäure 10 % Molybdänsäure enthielt.<sup>2</sup> Nicht minder zeigte sich käufliches Natriumwolframat stark damit verunreinigt, und selbst mit größter Sorgfalt hergestelltes Salz enthielt Spuren von Molybdän.

TRAUBE weist mit Recht darauf hin, daß nirgends bei den Vorschriften zur Darstellung reiner Wolframsäure auf diese Beimengung Rücksicht genommen sei, ein Umstand, der uns zur Prüfung zahlreicher, uns zur Verfügung stehender Wolframverbindungen veranlaßte; diese zeigten sich in der That bei käuflichen Präparaten meistens stark, bei anderen manchmal nur spurenweise verunreinigt, wodurch wir zur Aufsuchung einer geeigneten Methode der Herstellung molybdänfreier Wolframate gezwungen wurden.

Die große Analogie der Wolfram- und Molybdänverbindungen läßt von vornherein die Schwierigkeiten dieser Aufgabe erkennen, wie es denn z. B. auch jüngstens E. SMITH und R. BEADBURG<sup>3</sup> nicht gelungen ist, eine für die Trennung geeignete Verbindungsform eines der Elemente zu finden, so daß für diese und die Erkennung des Molybdäns nur der von ROSE<sup>4</sup> vorgeschlagene, von TRAUBE<sup>5</sup> etwas abgeänderte Weg in Betracht kommt:

Die ammoniakalische Lösung der beiden Säuren wird mit Weinsäure, welche die Fällung der Wolframsäure durch Säuren verhindert, und Salzsäure im Überschufs versetzt, zum Kochen erhitzt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, welche Operation

<sup>1</sup> *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie*, Beilageband 7. 232.

<sup>2</sup> E. CORLEIS zeigte (*Lieb. Ann.* 232. 265) bereits früher, daß die Wolframsäure puriss. des Handels Molybdän enthält, da sich bei der Überführung derselben in sulfowolframsaures Ammon neben dieser hellgelb gefärbten Verbindung die dunkelroten Krystalle des von KRÜSS (*Lieb. Ann.* 225. 29) beschriebenen sulfomolybdänsauren Ammons bilden.

<sup>3</sup> *Ber. chem. Ges.* 24. 2930.

<sup>4</sup> *Handbuch der anal. Chem.* 6. Aufl. II, 358.

<sup>5</sup> A. a. O. 233.

nach Filtration des sich gut absetzenden Molybdänsulfids bei größeren Mengen 2 bis 3 mal zu wiederholen ist. (TRAUBE bezweifelt jedoch, daß absolute Trennung nach dieser Methode erreichbar ist, da sich in größeren Mengen von Wolframsäure, welche bei Analysen gewonnen wurden, noch Spuren von Molybdän nachweisen ließen.)

Das Molybdänsulfid wird zur quantitativen Bestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Sulfür übergeführt, die Weinsäure im Filtrate behufs Abscheidung der Wolframsäure nach TRAUBE durch Kochen mit Salpetersäure zerstört, was empfehlenswerter ist, als das von ROSE angegebene Eindampfen der Lösung und Glühen, bezw. Schmelzen des Rückstandes. Wir verfahren zur Abscheidung des Molybdäns bei den Analysen der Präparate in gleicher Weise, bestimmten jedoch dasselbe, um die Unannehmlichkeiten der Überführung in das Disulfid zu vermeiden, folgendermaßen als Molybdänsäure:

Der auf einem glatten Filter gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird von demselben in eine Schale abgespritzt, der Inhalt auf dem Wasserbade fast zur Trocknis gedampft, der Filterrest mit warmem, mäßig konzentriertem Königswasser hinzugelöst und nach vollständiger Oxydation zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft. Es wird nun mit Ammoniak aufgenommen, zur Trocknis gebracht, das Ammonsulfat bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht, der blaugefärbte Rückstand mit Ammoniak versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten Oxydation und Lösung eintritt, die Lösung in einem Tiegel eingedampft und auf offener Flamme möglichst gelinde erhitzt, wodurch rein gelbe Molybdänsäure erhalten wird.<sup>1</sup>

Es erwies sich bald als gänzlich undurchführbar, diese für die Analyse wohl brauchbare Methode für die Reinigung größerer

---

<sup>1</sup> Diese Methode lehnt sich an eine von FR. HUNDESHAGEN vorgeschlagene, (*Z. anal. Chem.* (1889), 141) an, unterscheidet sich aber darin von derselben, daß die bei der Oxydation des Sulfids gebildete Schwefelsäure nicht direkt abgeraucht, sondern in Ammonsulfat übergeführt wird, wodurch das lästige Hinaufkriechen der Lösung vermieden wird. Die Gefahr der Verflüchtigung der Molybdänsäure ist bei genügender Vorsicht gering; schon ULLÄK hat in seiner schönen Arbeit: Untersuchungen der Molybdänsäure und deren Salze, *Wiener Akad. Ber.* (1867), 1–53, die Säure als solche gewogen. — Bei größeren Mengen Molybdänsäure ist unsere Methode nicht anwendbar. — Versuche, das Sulfid durch direktes Erhitzen in die Säure überzuführen, schlugen wegen Dekripitierens fehl; ebensowenig gelang es, die sulfammoniakalische Lösung direkt durch Metall-oxyde zu entschwefeln.

Mengen, sei es z. B. auch nur von 100 g Natriumwolframat, anzuwenden. Um die in denselben enthaltene Wolframsäure in der Kälte durch Salzsäure unfällbar zu machen, sind 500 g Weinsäure zuzusetzen, und noch weitere 100 g, wenn nachher, wie für die Trennung erforderlich, gekocht werden soll. Beim darauf folgenden Fällen mit Schwefelwasserstoff tritt unter tiefer Dunkelfärbung der Lösung Reduktion derselben ein, und die Fällung ist dann eine unvollständige, da das gebildete Molybdänoxyd nicht sofort umgesetzt wird. Es ist ferner eine kostspielige und langwierige Operation, die großen Mengen der Weinsäure zu oxydieren; auch nach vollständigem Auswaschen zeigt sich die gefällte Wolframsäure nach dem Glühen tief dunkel gefärbt, ein Zeichen der Reduktion zu Metall, oder anderem Oxyd, infolge der Gegenwart von schwer auswaschbarer, nicht zerstörter organischer Substanz.

Wir versuchten daher zunächst, durch Umkrystallisieren die nach den üblichen Methoden erhaltenen Wolframate zu reinigen, wozu sich besonders infolge ihrer — im Vergleich zu den entsprechenden Molybdaten — geringen Löslichkeit die sog. Parawolframate (Verhältnis der Basis zur Säure = 5 : 12) eignen mußten.

Während nach der oben angegebenen Methode untersuchtes, auf dem üblichen Wege hergestelltes Natriumwolframat 0.40 %, bez. 0.46 %  $\text{MoO}_3$  enthielt, in käuflichen Kalisalzen 0.36, bez. 0.38 % der Säure gefunden wurden, ging nach der Überführung dieser leichtlöslichen normalen Salze durch Neutralisieren der alkalisch reagierenden Lösung mit Salzsäure bei dem auskrystallisierten Parawolframat der Gehalt allerdings gleich auf 0.12 % herab, d. h. während auf 100  $\text{WO}_3$  im normalen Salz 0.65  $\text{MoO}_3$  kommen, sind im sauren Salz für dieselbe Menge 0.16  $\text{MoO}_3$  vorhanden. Aber selbst wiederholtes Umkrystallisieren mindert diesen Gehalt nicht wesentlich herab. Die Parawolframate des Kaliums und Ammoniums — letzteres ist das käufliche Salz, da ein normales Ammoniummolybdat unbekannt ist — enthalten überhaupt nur Spuren von Molybdän, die aber durch Umkrystallisieren auch nicht entfernt werden konnten.<sup>1</sup>

Versucht man die Beseitigung der Molybdänsäure dadurch zu erreichen, daß man, gestützt auf die Löslichkeit derselben in Salzsäure, mit dieser die Wolframsäure fällt, so gelingt es,  $\frac{1}{4}$  der

---

<sup>1</sup> Die Salze beider Säuren werden durch Alkohol, Äther gefällt. Anilin, Chinin, Triäthylamin, Tetramethylammoniumhydrat, Harnstoff, Dimethylamin ermöglichen ebensowenig eine Trennung.

Molybdänsäure zu entfernen, aber selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser infolge der schlechten Auswaschbarkeit der Wolframsäure unbequemen Operation ist die erhaltene Säure nicht molybdänfrei.

Eine weitere Möglichkeit der Trennung beider Körper scheint folgendes verschiedene Verhalten beider zu bieten: Wolframsaures Quecksilberoxydul<sup>1</sup> löst sich, wie der Eine von uns gefunden hat,<sup>2</sup> in rauchender Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, und aus der erhaltenen farblosen Lösung wird durch Wasser der größte Teil der Säure als Hydrat gefällt. Das entsprechende Molybdat verhält sich analog, was die Löslichkeit anbetrifft, giebt aber mit Wasser keine Fällung. Ein Gemenge beider Salze ebenso behandelt, giebt jedoch stets molybdänhaltige Wolframsäure.

Versucht man ferner, die Weinsäure durch andere, ähnlich wirkende Säuren zu ersetzen, so gelangt man ebensowenig zu einem günstigen Ergebnis. Essigsäure verhindert zwar die Fällbarkeit der Wolframsäure durch Salzsäure, aber auch diejenige des Molybdänsulfides durch Schwefelwasserstoff; Phosphorsäure ermöglicht unter Bildung von Phosphormolybdaten, bez. Wolframiaten, die durch Salzsäure nicht gefällt werden, die Abscheidung des Sulfides, erschwert aber die Gewinnung der Wolframsäure aus dem Filtrat, die mit Gerbsäure, oder aus der sulfammoniakalischen Lösung mit Salzsäure gefällt werden muß.<sup>3</sup>

Dagegen gelang es uns, ohne alle Schwierigkeiten selbst kiloweise die Wolframsäure zu reinigen, wenn wir in der Roseschen Vorschrift die Weinsäure durch Wolframsäure ersetzten, d. h. wenn

---

<sup>1</sup> Wäscht man das Salz mit siedendem Wasser aus, so schlägt die Farbe deselben von gelb in braunroth um. Der Körper löst sich dann mit violetter Färbung in Salzsäure, und Wasser fällt aus der Lösung blaue Flocken, also wolframsaures Wolframoxyd. Es hat also eine Umlagerung des wolframsauren Quecksilberoxyduls in Wolframoxyd-Quecksilberoxyd stattgefunden (etwa  $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 = 2\text{HgO} \cdot \text{WO}_3$ ), ein Beweis dafür, daß das Wolframoxyd, ähnlich wie MUTHMANN (*Lieb. Ann.* 238. 108) dies für die analoge Molybdänverbindung bewiesen hat, als Säure fungieren kann.

<sup>2</sup> C. FRIEDHEIM, Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure. *Ber. chem. Ges.* 23. 353,

<sup>3</sup> Zur Erkennung von  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  nebeneinander säuert man die Lösung ihrer Salze mit Phosphorsäure, oder phosphorsaurem Natron und Salzsäure an. Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  beweist Anwesenheit des Mo, Blaufärbung des Filtrats mit Zn oder Mg die des W.

wir durch Kochen der gewöhnlichen Wolframate mit Wolframsäure dieselben in Metawolframate, die durch Säuren nicht fällbar sind, überführten und diese mit Schwefelwasserstoff behandelten, welche Erkenntnis zu der folgenden Methode der Reindarstellung der Wolframate führt.

Nach dem bisher üblichen Verfahren gewonnenes Natriumwolframat wird in kaltem Wasser bis zur Sättigung gelöst, in der Kälte mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und das durch Krystallisation erhaltene Parawolframat einmal umkrystallisiert, wodurch man bereits den Molybdängehalt des Ausgangsproduktes um  $\frac{4}{5}$  herabmindert. Die Hälfte des enthaltenen Salzes wird in siedendheißer Lösung mit Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt und das erhaltene schön gelbe Wolframsäurehydrat mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, was sich durch nicht mehr eintretendes Absetzen desselben schon äußerlich bemerkbar macht.

Dasselbe wird nun, in Wasser gut aufgerührt, in möglichst kleinen Anteilen in die siedende Lösung der andern Hälfte des Salzes eingetragen, bis eine Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr giebt. Nach Zusatz von etwas Salzsäure zur filtrierten Lösung erhitzt man zum Sieden, fällt in der oben beschriebenen Weise wiederholt mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ein, wobei sich noch etwas Sulfid abscheidet, oxydiert die blaue Lösung mit wenigen Tropfen Bromwasser und neutralisiert mit Natronhydrat, worauf das reine Parawolframat durch Krystallisation erhalten wird. Durch Fällern desselben mit Salzsäure kann reine Wolframsäure, aus der die Kali- und Ammonverbindungen herzustellen sind, gewonnen werden, während es sich nicht empfiehlt, direkt die Parawolframate derselben zu verarbeiten, da dieselben infolge ihrer geringen Löslichkeit schwer zu handhaben sind.

Die bis dahin übersehene Anwesenheit des Molybdäns in der Wolframsäure und den Wolframiaten legt die Frage nahe, ob die bisher angenommene Zusammensetzung der letzteren die richtige, und ob das Atomgewicht des Metalls richtig bestimmt ist.

Was den letzteren Punkt anbetrifft, so wird sich bei einer Neubestimmung desselben kaum ein in Betracht kommender Unterschied gegen die für zuverlässigst zu erachtenden Werte von ROSCOE, DUMAS und SCHNEIDER ergeben, da die von diesen benutzte  $WO_3$  aus Ammoniumwolframat, welches nicht bestimmbare Mengen Molybdän

enthält, gewonnen wurde. Dagegen erscheint es wohl möglich, daß manche Schwankungen in den Zusammensetzungen der Wolframate und unwahrscheinliche Angaben über dieselben sich auf einen bei der Analyse übersehenen Molybdängehalt derselben zurückführen lassen. Es soll später über die Ergebnisse einer in diesem Sinne unternommenen Revision der bisherigen Angaben berichtet werden; hier sei nur mitgeteilt, daß die Analyse des auf dem obigen Wege hergestellten molybdänfreien Natriumparawolframiats zu folgenden Ergebnissen führte:

1.1593 g	ergaben	0.1601 g	=	13.81	%	H <sub>2</sub> O
0.7083	"	"		0.0988	"	"
0.9527	"	"		0.1325	"	"
0.8976	"	"		0.1247	"	"
Wasser: im Mittel				13.89	"	
0.9981 g	ergaben	0.7716 g	=	77.31	"	WO <sub>3</sub>
1.0841	"	"		0.8377	"	"
Wolframsäure im Mittel				77.295	"	"
0.9981 g	ergaben	0.0866 g	=	8.58	"	Na <sub>2</sub> O
1.0841	"	"		0.2160	"	"
Natriumoxyd im Mittel				8.61	"	

Es sind dieses Resultate, die vielleicht geeignet sind, die vielfach erörterte Frage<sup>1</sup>, ob die Zusammensetzung des Salzes durch  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , oder  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt werden muß, zu entscheiden, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Berechnet für		Gefunden	Berechnet für	
$5\text{Na}_2\text{O}$	8.61		8.87	$3\text{Na}_2\text{O}$
$12\text{WO}_3$	77.38	77.29	77.41	$7\text{WO}_3$
$28\text{H}_2\text{O}$	14.01	13.89	13.73	$16\text{H}_2\text{O}$

Die gefundenen Werte sprechen zu Gunsten der ersteren, von MARIGNAC aufgestellten Formel. Besonders auffällig erscheint es, daß der WO<sub>3</sub>-Gehalt fast genau übereinstimmend gefunden wurde, während er fast bei allen bisher mitgeteilten Analysen erheblich höher ausfiel: molybdänsäurehaltige Wolframsäure kann durch Glühen nicht von Molybdän befreit werden.

*Wissenschaftlich-chem. Laboratorium Berlin N.*

<sup>1</sup> GMELIN KRAUT, *Handbuch* II, 2, S. 130.  
Z. anorg. Chem. I.