



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Molybdän

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Vanadin gibt ein sehr linienreiches Funkenspektrum. Im Violetten sind deutlich $440\cdot9$ und $237\cdot9\text{ }\mu\mu$; sehr empfindlich sind ferner $309\cdot3$, $310\cdot2$, $311\cdot1\text{ }\mu\mu$.

Molybdän Mo. At.-Gew. = 96.0.

Ordnungszahl 42; Dichte $10\cdot2$; Atomvolumen $9\cdot4$; Schmelzpunkt 2450° ; Siedepunkt ca. 3560° ; Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

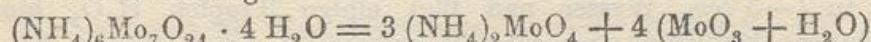
Vorkommen: Molybdänglanz (MoS_2), Wulfenit oder Gelbbleierz (PbMoO_4) und Powellit (CaMoO_4).

Eigenschaften: Das metallische Molybdän¹⁾ kann durch Reduktion des Trioxids im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° erhalten werden. Durch Hämmern und sintern bei ca. 2600° kann es ähnlich wie Wolfram in kompakte Form übergeführt werden.

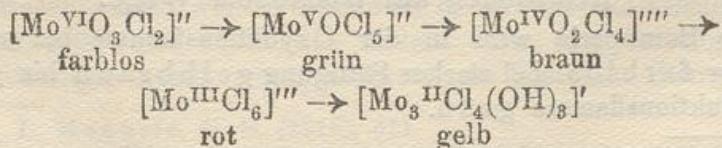
Das Metall löst sich in HNO_3 und Chlorwasser. In konz. H_2SO_4 wird es bei ca. 160° mit grüner Farbe gelöst. Auch durch Schmelzen mit oxydierenden Alkalien wird das Molybdän gelöst unter Bildung von Molybdaten, den das Säureanhidrid MoO_3 zu grunde liegt. MoO_3 sublimiert oberhalb von 400° in farblosen rhombischen Blättchen, die in Wasser nur sehr wenig mit schwach saurer Reaktion löslich sind.

Die von dem Trioxyd sich ableitende Molybdänsäure wird beim Ansäuern von Alkalimolybdaten am besten mit Salpeter- oder Perchlorsäure erhalten. Sie stellt ein weißes Pulver dar, die oberhalb von 150° in das Anhydrid übergeht.

Einfache Molybdate existieren nur in stark alkalischer Lösung, da die Molybdänsäure sehr zur Bildung von Polysäuren neigt. So hat das wichtigste Molybdat des Handels, das saure Ammonmolybdat, die Zusammensetzung:



In Salz- und Schwefelsäure und in organischen Säuren löst sich die Molybdänsäure unter Komplexbildung. Beim Erwärmen von MoO_3 im Chlorwasserstoffstrom bei $150-200^{\circ}$ sublimiert die Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{ HCl}$ und kondensiert sich in farblosen Kristallen. Durch Reduktion dieses Acichlorids oder von Alkalimolybdat in salzsaurer Lösung erhält man nacheinander die folgenden Molybdänkomplexe:



¹⁾ Vgl. E. Pokorný, Molybdän (1927).

Auch einfache Halogenide des Molybdäns mit diesen Wertigkeiten sind bekannt:

MoF ₆ ¹⁾	MoCl ₅	MoCl ₄	MoCl ₃	(MoCl ₂) ₃
farblos	grün schwarz	braun	dunkelrot	gelb

Entsprechende Oxyde, respektive Oxyhydrate, sind ebenfalls bekannt:

MoO ₃	Mo ₂ O ₅ ²⁾	MoO ₂	Mo ₂ O ₃	Mo(OH) ₂ ³⁾
farb-los	violett-schwarz	Molybdändioxyd	Molybdän(3)oxyd	Molybdän(2)hydroxyd

Die Oxyde außer dem ersten sind Baseanhydride und bilden leicht oxydierbare Salze.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verweise eine Lösung von Ammoniomolybdat.

Die Alkalimolybdate sind löslich in Wasser, die übrigen meist nicht, dagegen lösen sie sich in Säuren.

1. Verdünnte Säuren fallen aus konzentrierten Alkalimolybdatlösungen weiße H₂MoO₄, löslich im Überschuss.

Phosphorsäure löst den Niederschlag zur gelben komplexen Phosphormolybdänsäure H₃PO₄ · 12 MoO₃, die ein spezifisches Reagens auf große Kationen darstellt. So werden Alkali- (besonders Cs), Thallo-, Ammonium-, substituierte Ammonium- (Alkaloide) und Diazoniumionen und Eiweiße als Polysäuren gefällt.

2. Konz. Schwefelsäure. Verdampft man eine Spur einer Molybdän-Verbindung mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure in einer Porzellschale fast zur Trockene und lässt erkalten, so färbt sich die erstarrende Masse intensiv blau. Sehr empfindlich. Die entstandene Verbindung ist ein wasserhaltiges Oxyd von der ungefährnen Zusammensetzung Mo₃O₈ + xH₂O, in welchem das Molybdän in mehr als einer Wertigkeitsstufe vorhanden ist. (Molybdänblau.)

3. Konz. Salpetersäure. Versetzt man eine konz. Alkalimolybdatlösung mit konz. (noch besser rauchender) Salpetersäure, so fällt amorphes, hydratisches Molybdäntrioxyd aus, am wenigsten löslich in Salpeter- und Perchlorsäure.

4. Natriumphosphat. Versetzt man eine stark mit Salpetersäure angesäuerte Molybdatlösung mit wenigen Tropfen Natriumphosphatlösung, so bildet sich in der Kälte schon nach einem Stehen, rascher beim Erwärmen ein gelber kristallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat (vgl. S. 385). Auch mit Arsen- und Kieselsäure entstehen ähnliche Fällungen (vgl. S. 232 und 438).

¹⁾ Ein ausgesprochenes Säurehalogenid: Smp. 17°; Sdp. 35°.

²⁾ Mo₂O₅ ist vielleicht als Verbindung von MoO₃ und MoO₂ aufzufassen.

³⁾ MoO ist unbekannt.

5. Merkuronitrat fällt aus neutralen Lösungen weißes Merkuro-molybdat, löslich in Salpetersäure.

6. Bleiacetat fällt weißes Bleimolybdat, löslich in Salpetersäure.

7. H_2S reduziert saure Molybdatlösungen, die Lösung färbt sich zuerst blau, fällt aber nach und nach braunes Molybdän-disulfid MoS_2 , welches in Schwefelammonium unter Bildung von Ammoniumsulfomolybdat $(NH_4)_2MoS_4$ mit roter Farbe in Lösung geht. Der Luftsauerstoff wirkt dabei wahrscheinlich oxydierend. In alkalischer Lösung entsteht beim Sättigen mit H_2S allmählich die rote Farbe des Sulfomolybdates. Durch Säuren ist aus dieser Lösung das braune Molybdäntrisulfid MoS_3 fällbar.

Durch Glühen an der Luft oder durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure geht das Molybdän-sulfid in Molybdäntrioxyd bzw. Molybdänsäure über.

8. Zink. Versetzt man eine mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerte Molybdatlösung mit Zink, so färbt sich die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich braun. Ähnlich wirken andere Reduktionsmittel wie $SnCl_2$.

9. SO_2 reduziert verdünnte, stark saure Molybdänlösungen nicht, weder in der Kälte noch in der Hitze. Neutrale oder ganz schwach saure Lösungen werden reduziert; sie färben sich blau.

10. KCNS erzeugt in sauren Molybdatlösungen keine Veränderung, versetzt man aber die Lösung mit Zink oder $SnCl_2$, so entsteht eine blutrote Färbung (Molybdänrhodanid), auch bei Gegenwart von Phosphorsäure (Unterschied von Eisen). Durch Ausschütteln mit Äther geht das Molybdänrhodanid in den Äther über.

11. Ferrocyanalkalium erzeugt in mineralsaurer Lösung eine rotbraune Fällung. Sehr empfindlich.

Molybdänlösungen, die mit Oxalsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure angesäuert sind, geben keine Fällung, sondern eine braune Färbung.

Das Molybdänferrocyanid ist in verdünnten Säuren unlöslich, in starker Salzsäure löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In Kali-, Natronlauge und Ammoniak ist es leicht löslich, wodurch es sich vom Uranyl- und Cupriferrrocyanid unterscheidet (vgl. S. 150 und 219).

12. H_2O_2 . Verdampft eine auf Molybdän zu prüfende Lösung im Wasserbade zur Trockene, fügt konz. NH_3 bis zur alkalischen Reaktion hinzu und versetzt mit 3—4%iger Wasserstoffperoxydlösung, so färbt sich die Lösung sofort rosa bis rot. Beim Eindampfen der Lösung und Versetzen des Rückstandes mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, färbt er sich gelb infolge der Bildung von Permolybdänsäure ($HMnO_4$).¹⁾

¹⁾ Vgl. Melikow, C. B. 1912, II, 1579.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alkalimolybdate (mit oder ohne Soda) geben, auf der Kohle erhitzt, graues Metall und einen weißen Beschlag von MoO_3 .

Phosphorsalzperle: Alle Molybdänverbindungen geben, je nach der Konzentration, in der Oxydationsflamme in der Hitze eine braungelbe bis gelbe Perle, die beim Erkalten gelbgrün und schließlich farblos wird. In der Reduktionsflamme ist die Perle in der Hitze dunkelbraun, in der Kälte grasgrün. Die Boraxperle ist ähnlich, aber nicht so charakteristisch gefärbt.¹⁾

Trennung des Molybdäns von Arsen, Antimon und Zinn.

Diese Metalle fallen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung als Sulfide. Man trennt sie von den übrigen Gliedern dieser Gruppe durch Behandeln mit Schwefelammonium, worin sie löslich sind. Säuert man die Schwefelammoniumlösung nach der Filtration mit verd. HCl an, so fallen Molybdän-, Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid wieder aus. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und dann in kleinen Portionen nach und nach in eine, in einem Nickeltiegel befindliche Schmelze, bestehend aus 10 Teilen Na_2O_2 und 10 Teilen Na_2CO_3 (für je 1 Teil des Sulfidgemisches) eingetragen, 10 Minuten über dem Bunsenbrenner erhitzt und nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgezogen. In Lösung gehen Natriumarsenat und Natriummolybdat; ungelöst bleiben Natriumantimonat und Zinndioxyd. Man filtriert und wäscht mit $\frac{1}{1}$ n. Natronlauge aus. Die Lösung prüft man auf Arsen, indem man sie mit Salzsäure ansäuert, dann stark ammoniakalisch macht und Magnesiumchlorid zusetzt. Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Arsen an. Bei kleinen Mengen Arsen entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Das Filtrat vom Magnesiumammoniumarsenat dampft man auf ein kleines Volum ein, säuert mit Schwefelsäure an, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtriert, oxydiert den braunen Niederschlag mit konz. Salpetersäure in einer Porzellanschale, verdampft zur Trockene und prüft den Rückstand mit konz. Schwefelsäure nach S. 531 auf Molybdän.

Prüfung auf Antimon und Zinn. Den in verd. Natronlauge unlöslichen Rückstand behandelt man mit Salzsäure (1:1), bringt die Lösung auf Platinblech und prüft nach S. 466, Tabelle IX, auf Antimon und Zinn.

Wolfram W. At.-Gew. = 184·0.

Ordnungszahl 74; Dichte 19·1; Atomvolumen 9·6; Schmelzpunkt ca. 3300° ; Siedepunkt 4830° (berechnet); Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

Vorkommen: Das Wolfram findet sich nicht sehr häufig in der Natur, doch sind eine Menge gut kristallisierender Wolfram-

¹⁾ O. Lntz, Ztschr. f. analyt. Chem. 47, 1 (1908).