

Zum Nachweis der Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin*.

Von
F. Feigl und **Cl. Costa Neto.**

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro,
Brasil.

(Eingelangt am 26. März 1955.)

Es wird eine sehr empfindliche Reaktion zum Nachweis der Oxyde des Molybdäns, Wolframs und Vanadins angegeben. Sie beruht auf der Abscheidung von braunem Thallium(III)-oxydhydrat, aus ammoniakalischer Lösung von Thallium(I)-salzen auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd und den oben genannten Oxyden, die hiebei als Katalysatoren wirken.

Die Nachweisbarkeit von Stoffen durch eine von ihnen bewirkte Beschleunigung chemischer Umsetzungen ist erst in neuerer Zeit beachtet worden, obwohl folgende charakteristische Effekte seit langem bekannt sind: Katalytische Wirkungen sind auf bestimmte Reaktionssysteme beschränkt und können von minimalen Stoffmengen ausgehen. Erst durch die von der Tüpfelanalyse propagierte Heranziehung aller Möglichkeiten zur Erreichung spezifischer, selektiver und empfindlicher Nachweise ist die diesbezügliche Bedeutung von Katalysenreaktionen in das richtige Licht gestellt worden. Seit der 1931 erfolgten Vorlage von einschlägigen Beispielen¹ wurde der Verwendung von Katalysenreaktionen in der qualitativen Analyse die verdiente Aufmerksamkeit zugewendet. Die dadurch gewonnene, sehr erhebliche Bereicherung an Verfahren der Mikroanalyse und der Spurensuche zeigt eine von *West* (1951) verfaßte Literaturübersicht².

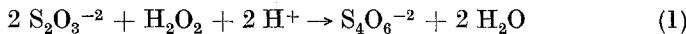
Eines der ersten und eindrucksvollsten Beispiele für die analytische Leistungsfähigkeit von Katalysenreaktionen beruht auf einer klassischen

* Herrn Prof. Dr. *Emil Abel*, dem österreichischen Altmeister der Katalysenforschung, zum 80. Geburtstag.

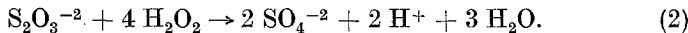
¹ *F. Feigl*, Angew. Chem. **44**, 731 (1931).

² *Ph. W. West*, Analyt. Chemistry **23**, 176 (1951).

Untersuchung von *Abel*³ über den Einfluß von Molybdat auf die Umsetzung zwischen Wasserstoffsperoxyd und Natriumthiosulfat in schwach essigsaurer Lösung. *Abel* hat gefunden, daß die bekannte, zu Tetrathionat führende Redoxreaktion



bei Gegenwart selbst minimaler Mengen Molybdat nicht eintritt; an ihrer Stelle kommt es zur Bildung von Sulfat gemäß



Demnach beschleunigt Molybdat die Umsetzung (2), die ohne Katalysator in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung nur zu einem so geringen Ausmaße erfolgt, daß sie praktisch neben dem Ablauf von (1) nicht ins Gewicht fällt (in alkalischer Lösung wird Thiosulfat durch Wasserstoffsperoxyd bekanntlich quantitativ zu Sulfat oxydiert). Die katalytische Wirkung von MoO_4^{-2} -Ionen beruht darauf, daß sie mit Wasserstoffsperoxyd momentan Permolybdat (MoO_5^{-2})-Ionen bilden, die ihrerseits unter Rückbildung von MoO_4^{-2} -Ionen mit Natriumthiosulfat schneller reagieren als Wasserstoffsperoxyd. Es übernehmen demnach die ständig regenerierten MoO_5^{-2} -Ionen die Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat, was ein klares Beispiel von Zwischenreaktionskatalyse ist.

Bei organischen Reagenzien ist die wichtige Regel erkannt worden, daß deren Wirksamkeit stets auf bestimmte Atomgruppen zurückzuführen ist⁴. Die sinngemäße Übertragung dieser Regel auf die in der Permolybdänsäure enthaltene OOH -Gruppe ließ erwarten, daß die katalytische Beschleunigung von (2) nicht nur von Molybdat, sondern von allen Metallsalzen herbeigeführt wird, die mit Wasserstoffsperoxyd Peroxoverbindungen bilden. Tatsächlich konnte gezeigt werden¹, daß die von *Abel* verwendete Lösung, die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ und verdünnte Essigsäure enthält, auf Zusatz von WO_4^{-2} , VO_3^{-1} , Zr^{+4} , Ti^{+4} und Th^{+4} -Ionen sofortige Abscheidung von Bariumsulfat zeigt. Dieser Effekt ist noch bei Verdünnungen 1:2000000 bis 1:8000000 wahrnehmbar. Später haben *Komarowsky* und *Schapiro*⁵ gezeigt, daß auch Niobate und Tantalate, die gleichfalls Perverbindungen bilden, in analoger Weise wirksam sind; ihr Nachweis gelingt sogar noch bei Verdünnungen von 1:2000000 bzw. 1:1000000. Eine größere Empfindlichkeit bei chemischen Nachweisen ist bisher lediglich bei einem von *Krumholz*

³ *E. Abel*, Mh. Chem. 34, 821 (1913); Z. Elektrochem. 19, 480 (1913).

⁴ *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Kap. VI. N. Y. 1949.

⁵ *A. S. Komarowsky* und *M. Schapiro*, Mikrochim. Acta [Wien] 3, 144 (1938).

und *Watcek*⁶ beschriebenen Goldnachweis erreicht worden, der gleichfalls auf der Verwertung einer Katalysenreaktion beruht.

Ein Vergleich der Umsetzungen (1) und (2) zeigt, daß durch Persäurebildner die Oxydationswirkung von Wasserstoffsperoxyd in essigsaurer Lösung erhöht wird, da ja Sulfat das aus Thiosulfat maximal erreichbare Oxydationsprodukt ist. Es war deshalb naheliegend, zu erwarten, daß eine Aktivierung von Wasserstoffsperoxyd durch Persäurebildner auch bei anderen Redoxreaktionen erfolgen könne, darunter bei solchen, die zu farbigen Reaktionsprodukten führen. Einschlägige Versuche waren von Interesse, um zu einer in der Tüpfelanalyse anwendbaren Farbreaktion für Persäurebildner zu gelangen.

Es wurde gefunden, daß essigsaurer Lösungen von α - und β -Naphthylamin sowie von o-Phenylendiamin durch Wasserstoffsperoxyd langsam zu braunvioletten bzw. braungelben (wahrscheinlich chinoiden) Produkten oxydiert werden und hierbei sämtliche oben angeführte Persäurebildner als Katalysatoren fungieren. Die katalytischen Effekte sind bei Vereinigung von Tropfen der erforderlichen Lösungen deutlich erkennbar, und darauf beruhende Nachweise besitzen Erfassungsgrenzen von etwa 0,5 γ der Persäurebildner. Trotzdem sind diese Nachweise nicht befriedigend, denn sie haben den (auch bei der *Abel*-Reaktion bestehenden) Nachteil, nur bei völliger Abwesenheit von Eisen eindeutig zu sein. Es aktivieren nämlich Eisen(II)- und Eisen(III)-salze in essigsaurer Lösung gleichfalls Wasserstoffsperoxyd. Nach unseren Beobachtungen liegt die Grenze der Aktivierung etwa bei den gleichen Verdünnungen wie bei Persäurebildnern. Versuche, die von Eisensalzen stammende Beeinträchtigung durch Änderung des pH sowie durch Maskierung mit Alkalifluorid auszuschalten, haben nicht zum Ziele geführt, weil auch die Bildung von Persäuren durch überschüssiges Fluorid aufgehoben wird⁷. Es mußte deshalb versucht werden, die Aktivierung von Wasserstoffsperoxyd in alkalisches Milieu zu verlagern, weil dann die Abwesenheit von Eisen gewährleistet ist. Damit wird allerdings infolge der Abscheidung der Hydroxyde von Titan, Zirkon und Thorium die Auswertung der katalytischen Wirkung auf Molybdat, Wolframat und Vanadat beschränkt, weil nur diese Verbindungen in alkalischer Lösung verbleiben. Vom Standpunkt einer größtmöglichen Selektivität von chemischen Nachweisen ist diese Beschränkung ein Vorteil.

Versuche zur Auffindung von analytisch verwertbaren katalytischen Wirkungen von Persäurebildnern in ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung haben zunächst bei gewissen Farbstoffindikatoren zum Ziele geführt. Beispielsweise bleiben ammoniakalische Lösungen von

⁶ P. Krumholz und H. Watcek, Mikrochim. Acta [Wien] 2, 80 (1937).

⁷ F. Feigl, Analyt. Chim. Acta 2, 397 (1948).

Phenolphthalein, Thymolphthalein, Methylorange und Tropäolin 000, denen Wasserstoffsperoxyd zugesetzt wird, auch bei längerer Erwärmung unverändert, während Zusatz von Molybdat, Wolframat oder Vanadat schnell eine Entfärbung herbeiführt. Wir erreichen demnach durch die Aktivierung den gleichen Effekt wie durch ätzalkalische Wasserstoffsperoxydlösungen, welche Lösungen von Farbstoffindikatoren bei Erwärmung fast augenblicklich entfärbten. Die Aktivierung von Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischen Farbstofflösungen ist zwar sehr deutlich, doch ist die Empfindlichkeit für mikroanalytische Zwecke nicht völlig befriedigend. Immerhin zeigt das Verhalten der genannten Farbstoffindikatoren, daß es prinzipiell möglich ist, Persäurebildner auch in ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung durch ihre katalytische Wirkung nachzuweisen. Es war daher naheliegend, nach Verbindungen zu suchen, die lediglich in ätzalkalischer, nicht jedoch in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd zu farbigen Produkten oxydierbar sind. Wir fanden, daß diese Bedingungen in sehr befriedigender Weise durch Thallium(I)-salze erfüllt werden.

Werden Lösungen von Thallium(I)-salzen mit Lauge alkalisiert (wobei wegen der Löslichkeit von TIOH keine Veränderung erfolgt) und hierauf Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt, so wird augenblicklich braunes Thallium(III)-oxyhydrat abgeschieden. In ammoniakalischer Lösung von Thallium(I)-salzen tritt obige Reaktion nicht ein; sie bleiben auch bei Erwärmung völlig unverändert. Fügt man jedoch Alkalimolybdat, -wolframat oder -vanadat hinzu, so wird Thallium(III)-oxyhydrat abgeschieden. Dieser Effekt wird noch von so kleinen Mengen der genannten Persäurebildner ausgelöst, daß sich darauf ein empfindlicher Tüpfelnachweis begründen läßt. Zur Feststellung der Empfindlichkeit wurde von Lösungen der Ammoniumsalze dieser Metallsäuren ausgegangen.

Arbeitsweise: Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit je einem Tropfen Wasserstoffsperoxydlösung und ammoniakalischer Thallonitratlösung vereinigt. Ein schokoladefarbener Niederschlag oder eine Braunfärbung zeigt das Vorliegen von Persäurebildnern an. Bei Mengen über 1γ ist ein positiver Ausfall der Reaktion sofort wahrnehmbar. Bei größerer Verdünnung ist 2 bis 5 Min. zuzuwarten.

Erfassungsgrenzen: $0,05\gamma$ Molybdän (Wolfram, Vanadium).

Grenzverdünnung: 1:1000,000.

Reagenzien: 1. 2%ige Lösung von Thallonitrat in 2 n Ammoniak.

2. 3%iges Wasserstoffsperoxyd.

Der oben beschriebene Nachweis von Molybdän, Wolfram und Vanadin kann zur Lösung folgender analytischer Aufgaben herangezogen werden:

1. Prüfung auf Molybdän, Wolfram und Vanadin in einem Oxydgemisch.

Die Probe wird mit überschüssigem 2 n Ammoniak in der Wärme digeriert

und ein Tropfen des Filtrats oder Zentrifugats mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und ammoniakal. Thalliumlösung vereinigt.

2. Prüfung auf Molybdän, Wolfram und Vanadin im Gemisch mit anderen aus saurer Lösung fällbaren Schwermetallsulfiden.

Die Probe wird mit überschüssigem Schwefelammonium erwärmt (Bildung von wasserlöslichen Sulfosalzen) und ein Tropfen des sulfalkalischen Filtrats (Zentrifugats) in einem Mikrotiegel verdampft. Der Trockenrückstand wird schwach geäugt und hierauf je ein Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und ammoniakalische Thallonitratlösung zugesetzt.

3. Prüfung auf Scheelit.

In einem Mikrotiegel wird eine kleine Menge der gepulverten Probe mit Salzsäure zur Trockene verdampft (Freilegung von Wolframsäure). Zum Trockenrückstand wird je ein Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und ammoniakalische Thallonitratlösung zugesetzt.

4. Prüfung auf Molybdänglanz.

In einem Mikrotiegel wird eine kleine Menge der gepulverten Probe mit konz. Salpetersäure zur Trockene verdampft und der Rückstand schwach geäugt. Weitere Behandlung wie bei 3.

5. Prüfung des Verhaltens von Wolframtrioxyd und Scheelit bei Sinterung mit Kaliumsulfat.

Wird Wolframtrioxyd oder Scheelit in einem Porzellantiegel mit überschüssigem Kaliumsulfat gesintert, so erfolgt quantitative Überführung des Wolframs in Kaliumwolframat, das wasserlöslich ist. Die klare wässrige Lösung zeigt positiven Ausfall der hier beschriebenen Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und Thallonitrat.

Molybdäntrioxyd und Molybdate verhalten sich in gleicher Weise.

Es ist wahrscheinlich, daß der hier beschriebene katalytische Nachweis von Persäurebildnern für weitere analytische Fragen der Gesteins- und Materialprüfung nützlich sein kann. Über einen hiehergehörigen neuen empfindlichen Nachweis von Uran wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken an dieser Stelle Frl. I. D. Raacke für ihre Mitarbeit und dem Conselho Nacional de Pesquisas für die uns gewährte Förderung.