

## Zur Natur und Genesis des Ilsemannit.

Von E. Dittler in Wien.

Der Liebenswürdigkeit des Herrn Geh. Bergrates F. KOLBECK in Freiberg und Herrn Hofrates R. KOEHLIN in Wien verdanke ich mehrere Ilsemannitproben aus der Grube Himmelsfürst in Sachsen.

Der Ilsemannit ist seinerzeit von H. v. HÖFER<sup>1</sup> in der westlichen sogen. Kreuther-Abteilung des Bergbaues von Bleiberg in Kärnten entdeckt worden und neuerdings von W. T. SCHALLER<sup>2</sup> in größerer Menge in einem Sandstein von Ouray, Utah, aufgefunden worden. H. HÖFER nahm für die chemische Zusammensetzung dieses wasserlöslichen Minerals die Zusammensetzung  $\text{Mo}_5\text{O}_{14} = \text{MoO}_2 + 4\text{MoO}_3$  an, während ältere Formeln  $\text{Mo}_2\text{O}_5 = \text{MoO}_2 + \text{MoO}_3$ <sup>3</sup> und  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ <sup>4</sup> entsprechen. F. CORNU und A. HIMMELBAUER<sup>5</sup> bezeichnen Ilsemannit als reversibles Kolloid. H. F. YANCEY<sup>6</sup> statuierte neuerdings für Ilsemannit von Utah eine der beiden Formeln  $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$  oder  $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

W. T. SCHALLER gibt für dasselbe Vorkommen die Formel  $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  an. W. T. SCHALLER hatte die Freundlichkeit mir folgende Daten über das Vorkommen von Utah mitzuteilen: Das Gestein, in welchem das Material zu Ouray vorkommt, ist bis zu 10 % in kaltem Wasser löslich und der wasserlösliche Teil besteht zum größten Teile aus  $\text{FeSO}_4$ . Das Molybdän kommt nur in Spuren vermutlich als blaues  $\text{MoO}_2$  in dem Wasser vor, doch scheint schon diese geringe Menge zu genügen, um der Lösung eine tiefblaue Farbe zu verleihen. Das blaue Grubenwasser von Idaho Springs ist wahrscheinlich eine Lösung von Ilsemannit, während die Analyse einiger dem Ilsemannit ähnlicher blauer faserig struierter Mineralien sich in ihrer Zusammensetzung dem Halotrichit—Pickeringitgruppe nähern. Das mir über-

<sup>1</sup> H. v. HÖFER, N. Jahrb. f. Min. etc. 566. 1871.

<sup>2</sup> W. T. SCHALLER, Journ. of the Washington acad. of Science. ~~V~~<sup>VI</sup> 417. 1917.

<sup>3</sup> C. F. RAMMELSBERG, Pogg. Ann. 127, 290. 1866.

<sup>4</sup> GMELIN-KRAUT, Anorg. Chem. 26, 164. 1897.

<sup>5</sup> F. CORNU, dies. Centralbl. 329. 1909 und A. HIMMELBAUER, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. III. 38. 1913.

<sup>6</sup> H. F. YANCEY, Chem. and metall. Engineering. Vol. 19. 186. 1918.

gebene Material war nicht frisches Grubenmaterial, sondern bestand aus älteren Sammlungsstücken, teils innig mit Quarz verwachsene Aggregate, teils Gemenge von Arsenopyrit, Pyrit, Bleiglanz und Quarz überzogen von mehreren Millimeter dicken blauen bis blaugrünen Krusten, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösten und mehr oder weniger saure Reaktion zeigten. Die isolierten Quarzkriställchen besitzen nach sorgfältigem Waschen u. d. M. eine schwach- bis tiefblaue Farbe, die Ilsemannitsubstanz ist im Quarz eingeschlossen und der Quarz stellt eine jüngere Bildung dar. Molybdänglanz, Wulfenit und Jordisit<sup>1</sup>, die vielfach als das Primärmaterial des Ilsemannit vermutet wurden, sind in keiner der Proben zu beobachten.

Das physikalische und chemische Verhalten des wasserlöslichen Anteiles und daraus gezogene Schlüsse auf die Genesis des Ilsemannit bilden den Inhalt dieser Studie.

Die blaugefärbten Teile wurden soweit als möglich von ihrem Untergrunde isoliert und in 4 Standgläsern mit 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O der Luft ausgesetzt. Ein feiner grauschwarzer Schwamm setzte sich bald zu Boden; die klaren überstehenden Lösungen waren anfangs farblos, begannen sich jedoch bald in verschiedenem Grade blau zu färben, wie folgende Tabelle zeigt:

| Probe | Farbe der Lösung      |                                                                        |                                | Reaktionen der Lösung |                  |                   |                               |    |
|-------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|----|
|       | —                     | nach 24 Std.                                                           | nach 48 Std.                   | Phenolphthalein       | Fe <sup>++</sup> | Fe <sup>+++</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> | Mo |
| I     | farblos               | langsame Diffusion des blauen Anteils gegen die Flüssigkeitsoberfläche | tiefblau                       | sauer                 | ± <sup>2</sup>   | ±                 | +                             | ±  |
| II    | schwach blau          |                                                                        | tiefblau                       | schwach sauer         | ±                | ±                 | +                             | ±  |
| III   | schwach grünlich-blau | untere Zone grünlich                                                   | gleichmäßig stark hellblau     | nahezu neutral        | ±                | —                 | +                             | ±  |
| IV    | schwach grünlich-blau | obere Zone rein blau                                                   | blaß — starker Stich ins Grüne | schwach sauer         | ±                | —                 | +                             | ±  |

Die in H<sub>2</sub>O gelösten Mengen betragen 3—21 %. Die Reaktion der Lösungen ergab reichliches Vorhandensein von SO<sub>4</sub><sup>''</sup>, dagegen waren die Reaktionen auf Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup> und Mo<sup>''''''</sup><sup>3</sup> besonders in

<sup>1</sup> F. CORNU, dies. Centralbl. 329. 1909.

<sup>2</sup> + deutliche, ± schwache, — fehlende Reaktion.

<sup>3</sup> Die von TH. DÖRING angegebene sehr empfindliche Reaktion mittels KCNS und metallischem Zn gestattet noch den Nachweis von 0,014 mg Mo in 10 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit. Fe<sup>++</sup> wird hierbei zu Fe<sup>+</sup> reduziert und ist dann unwirksam auf KCNS. Wissensch. Forsch. Ber. I. 1921.

Probe 3 und 4 recht schwach im Verhältnis zu der wirklich vorhandenen Menge dieser Elemente, obwohl die Lösung freie Schwefelsäure enthielt. Deutlich wurden sie erst nach Zusatz von HCl. Beim langsamen Eindunstenlassen bildete sich eine gelartige blaue Masse, die wenige mikroskopisch kleine Leistchen von niedriger Lichtbrechung etwas  $> 1,501$ ,  $\pm$  Charakter der Hauptzone und großer Auslöschungsschiefe  $c\gamma'$  ca.  $40-45^\circ$  als Verunreinigung enthielt. Sie konnten mit keiner der bekannten Eisensulfatverbindungen identifiziert werden. Der blaue gelartige Rückstand löst sich in  $H_2O$  wieder mit der ursprünglichen Farbe auf. Die Lösungen sind in der Durchsicht vollständig klar, geben aber im Spaltultramikroskop einen deutlichen Tyndalleffekt<sup>1</sup> und reichliches Vorhandensein von Submikronen bei der Untersuchung mittels Paraboloidkondensator. Unter der Einwirkung eines starken Ra-Präparates (0,6 g) tritt im zugeschmolzenen Glasrohr schon nach sehr kurzer Zeit Ausflockung ein, wobei sich Agglomerate braungefärbter Flocken bildeten, die jetzt auch u. d. M. sichtbar wurden. Die Kontrollösung blieb unverändert. 60stündige Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erzeugt weder Ausflockung noch Farbänderung. Die Lösungen wurden weiters zur Feststellung des Ladungssinnes in einem 25 cm langen und in einem 1,5 cm weiten U-Rohr durch 40 Min. einem Strom von 110 Volt Gleichstrom ausgesetzt, wobei starke kataphoretische Wanderung des Eisenhydroxydes nach der Kathode und Farbloswerden der Lösung beobachtet wurde. Das Eisenhydroxyd an der Kathode enthält nahezu die gesamte Menge, obwohl dieses als negatives Kolloid an die Anode wandern sollte. Maßgebend hierfür war wohl die große Konzentration an  $SO_4$ -Ionen, die kathodische Konvektion verursachte.

Der kolloide Charakter der Auflösungen konnte auch folgend festgestellt werden: Bringt man die Lösungen in den Dialysator, so diffundierte durch die Pergamentmembran in das Waschwasser des äußeren Dialysatorgefäßes allmählich die Schwefelsäure und etwas Eisen, während der größte Teil des Eisen und die Molybdänsäure zurückblieben. Der Rückstand bildet mit Wasser wieder ein Sol, das noch Schwefelsäure enthält.

Dieses Ergebnis zeigt auch folgender Versuch: Bringt man in eine  $FeSO_4$ -Lösung eine kleine Menge frisch hergestellter  $MoO_3$ , so diffundiert die gesamte Lösung wie ein Elektrolyt durch die Pergamentmembran; erwärmt man aber die Lösung ganz schwach an der Luft, so beginnt sich die Lösung allmählich blau zu färben unter Bildung von  $Fe_2(SO_4)_3$ , dialysiert man jetzt wieder, so kann man selbst nach 3 wöchentlicher Dauer der Dialyse im Inneren der Hülse mit  $K_4FeCy_6$  noch Mo nachweisen. Der Hülseninhalt verhält sich nun wie ein Sol.

<sup>1</sup> Die Untersuchung hierüber stellte ich gemeinschaftlich mit Herrn K. KONSTANTINOWSKY im II. phys. Institut der Universität Wien an.

Unter den synthetischen kolloiden Molybdänverbindungen ist die bekannteste wohl die von MUTHMANN<sup>1</sup> als  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  festgelegte Verbindung. Sie wird gewöhnlich als „Molybdänblau“ bezeichnet, und lange Zeit hindurch hat man die Formel dieser Verbindung auf den Ilsemannit übertragen, ohne mehr als oberflächliche Anhaltspunkte hierfür zu besitzen.

Eine nach W. BILTZ<sup>2</sup> hergestellte kolloide Lösung von Molybdänblau verhält sich nach dem Dialysieren ähnlich wie das natürliche Sol: Bei nicht zu geringer Konzentration sind im Ultramikroskop zahlreiche Submikronen in lebhafter Bewegung, bei größerer Verdünnung und frei von Elektrolyten ist optische Leere zu beobachten. In letzterem Falle ist das Molybdänblau in molekularer Zerteilung und nach den Untersuchungen MARCHETTI'S<sup>3</sup> monomolekular vorhanden. Fügt man jedoch Elektrolyte (Eisensulfat) zu, so polymerisieren sich die Molekeln und gehen in den kolloiden Zustand über:



Umgekehrt zerteilt sich bei abnehmender Konzentration und Elektrolytmenge das kolloide zu kristalloidem Molybdänblau. Ähnlich verhält sich auch die kolloide Molybdänsäure  $\text{MoO}_3$ , deren Teilchen je nach ihrem Polymerisationsgrad bald wie Elektrolyte, bald wie Kolloide sich verhalten können<sup>4</sup>.

Herr Prof. J. H. BECHHOLD war so liebenswürdig, einige weitere Versuche zur Feststellung des kolloiden Charakters der natürlichen Sole im Institut für Kolloidforschung in Frankfurt a. M. anzustellen. Das Sol wurde dreimal durch ein 5 % Eisessigkolloidiumfilter, das Hämoglobinteilchen von 2—2,5  $\mu\mu$  zurückhält, filtriert, wobei als Rückstand ein bräunlichgrünes Gel (Eisenoxydhydrat mit adsorbiertem  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ ) verblieb; das Ultrafiltrat war farblos, optisch nahezu leer und gab nur noch Spuren von  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mo}^{++++}$  und  $\text{SO}_4^{--}$ .

Im übrigen wurden von Prof. J. H. BECHHOLD die bereits oben angegebenen Beobachtungen bestätigt, so daß mit Sicherheit gesagt werden darf, daß in den untersuchten Solen sowohl ein Teil des Eisen als auch das Molybdän in kolloider Form vorliegen, während ein anderer sehr viel kleinerer Teil des Eisen zusammen mit der Schwefelsäure als Elektrolyt vorhanden ist.

Das Resultat der Analysen der Lösungen ergibt folgendes:

1. Probe: Feinstes mit Quarz verwachsenes tiefblaues Pulver, vom Quarz durch Schlämmen isoliert:

<sup>1</sup> LIEB. ANN. 238, 124. 1887.

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. chem. Ges. 37. 1095. 1904; 38. 2963. 1905. 15 g molybdänsaures Ammon  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{34} \cdot 4\text{aq}$  in 400  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, 100  $\text{cm}^3$  3—4 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugefügt und siedend mit  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert.

<sup>3</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 19. 391. 1899.

<sup>4</sup> R. ABEGG u. FR. AUERBACH, Handb. anorg. Chem. 4. 1/2. 695. 1921.

|               | %                                           | Mol.-Quot. | Mol.-Verhältnis<br>nach Abrechnung<br>von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ |
|---------------|---------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------|
| Unlöslich     | Unlöslich in $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . | 96,13      | —                                                                      |
| Wasserlöslich | $\text{FeO}$ . . . . .                      | 0,04       | —                                                                      |
|               | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .           | 0,86       | 0,0054                                                                 |
|               | $\text{SO}_3$ . . . . .                     | 1,72       | 0,0215                                                                 |
|               | $\text{MoO}_3$ . . . . .                    | 0,64       | 0,0044                                                                 |
|               | $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> . . . . . | 0,65       | 0,0361                                                                 |
|               | 100,00                                      |            |                                                                        |

Analysenmethode: Die blaue Lösung wurde auf 300 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und in einem aliquoten Teil von je 100 cm<sup>3</sup> nach Oxydation der Fe<sup>++</sup>-Ionen mit etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Trockene gedampft, in etwas verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und nach dem Verdünnen mit H<sub>2</sub>O das Gesamteisen mit NH<sub>4</sub>OH gefällt, das Eisenhydroxyd abfiltriert und nach dem Waschen des Niederschlages die Lösung mit weiteren 20 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH versetzt. Zur Ausfällung des Mo wurde längere Zeit H<sub>2</sub>S bis zum Auftreten der deutlich blutroten Farbe eingeleitet, das MoS<sub>3</sub> mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in bekannter Weise gefällt und bei 425° in MoO<sub>3</sub> übergeführt und gewogen. In weiteren 100 cm<sup>3</sup> wurde Fe<sup>++</sup> mit  $\frac{1}{100}$  n. KMnO<sub>4</sub> (1 cm<sup>3</sup> = 0,000622 g Fe) titriert und in den restlichen 100 cm<sup>3</sup> SO<sub>4</sub> nach Entfernung des Fe<sup>++</sup> und Fe<sup>+++</sup> mit BaCl<sub>2</sub> bestimmt.

2. Probe: Blaue erdige Masse mit wenig Quarz, hinterläßt beim Lösen mit Wasser einen schwarzen Rückstand, der vornehmlich aus Bleiglanz besteht:

|               | %                                           | Mol.-Quot. | Mol.-Verhältnis<br>nach Abrechnung<br>von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ |
|---------------|---------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------|
| Unlöslich     | Unlöslich in $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . | 79,21      | —                                                                      |
| Wasserlöslich | $\text{FeO}$ . . . . .                      | Spur       | —                                                                      |
|               | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .           | 4,44       | 0,0284                                                                 |
|               | $\text{SO}_3$ . . . . .                     | 9,05       | 0,1131                                                                 |
|               | $\text{MoO}_3$ . . . . .                    | 4,02       | 0,0279                                                                 |
|               | $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .              | 3,28       | 0,1822                                                                 |
|               | 100,00                                      |            |                                                                        |

3. Probe: Blaue Krusten auf Gemenge von Pyrit, Arsenopyrit, Bleiglanz. Die Ilsemannitsubstanz findet sich zum Teil im Quarz eingeschlossen.

|               | %                                           | Mol.-Quot. | Mol.-Verhältnis<br>nach Abrechnung<br>von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ |
|---------------|---------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------|
| Unlöslich     | Unlöslich in $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . | 97,33      | —                                                                      |
| Wasserlöslich | $\text{FeO}$ . . . . .                      | 0,07       | —                                                                      |
|               | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .           | 0,59       | 0,0037                                                                 |
|               | $\text{SO}_3$ . . . . .                     | 1,18       | 0,0147                                                                 |
|               | $\text{MoO}_2$ . . . . .                    | 0,31       | 0,0021                                                                 |
|               | $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .              | 0,52       | 0,0288                                                                 |
|               | 100,00                                      |            |                                                                        |

<sup>1</sup> Die Differenz der Analysenzahlen, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials, wurde nach qual. Prüfung als H<sub>2</sub>O in Rechnung gestellt.

## 4. Probe: Blaue Krusten auf Unterlage wie 3.

|                                      | %                                 | Mol.-<br>Quot. | Mol.-Verhältnis<br>nach Abzug<br>von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ |
|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|
| Unlös. in $\text{H}_2\text{O}$ . . . | 89,51                             | —              | —                                                                 |
| Wasserlöslich {                      | FeO . . . . .                     | Spur           | —                                                                 |
|                                      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . . | 2,79           | 0,0175                                                            |
|                                      | $\text{SO}_3$ . . . . .           | 5,60           | 0,0700                                                            |
|                                      | $\text{MoO}_3$ . . . . .          | 1,12           | 0,0077                                                            |
|                                      | $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .    | 0,98           | 0,0544                                                            |
|                                      | 100,00                            |                |                                                                   |

} 2,3 : 1

Die kolloidchemische Untersuchung ergibt, daß der größte Teil des Eisen als Eisenoxydgel vorliegt, mit variablem adsorbiertem blauem Molybdänoxyd und Schwefelsäure.

Wenn man von den geringen Mengen  $\text{Fe}^{\text{II}}$  absieht und das Gesamteisen auf  $\text{H}_2\text{O}$  lösliches neutrales Ferrisulfat umrechnet, bleiben für das Verhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  folgende Zahlen:

|         |                                                                   |
|---------|-------------------------------------------------------------------|
| Probe I | $\text{MoO}_3 : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,2 : 8,2$ |
| „ II    | $= 1 : 1 : 6,5$                                                   |
| „ III   | $= 1 : 1,7 : 13,7$                                                |
| „ IV    | $= 1 : 2,3 : 7$                                                   |

Es resultieren Molybdän-Schwefelsäuren von verschiedenen  $\text{SO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalten, wenn für  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  3 Moleküle  $\text{SO}_3$  in Abrechnung gebracht werden. Nun hat R. SCHARIZER<sup>1</sup> gezeigt, daß verdünnte Lösungen von neutralem Ferrisulfat, wie sie bei der Oxydation von  $\text{FeSO}_4$  in der Natur entstehen, sich um so rascher in basische Sulfate und freie Schwefelsäure umsetzen, je verdünnter die Lösung ist und je länger die Oxydation dauert. Es wird sich sonach unter der Annahme, daß ursprünglich das Eisen als  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  vorgelegen war, der aus den Analysen für  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  künstlich errechnete Exponent  $\frac{\text{SO}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3$  beim Altern der hier als Gele vorliegenden Substanzen immer mehr zu Ungunsten der Schwefelsäure verschoben haben, wobei sich basische Sulfate und kolloides Eisenoxyd bildeten, die mit Molybdänschwefelsäure sich zu Komplexen vereinigten, ähnlich den neuerdings von O. HAUSER und H. HERZFELD<sup>2</sup> studierten semikolloiden Zirkonsulfaten.

Die Probe 2 entspricht in ihrer Zusammensetzung nahezu der SCHALLER'schen Formel. Höchstwahrscheinlich handelt es sich hier aber um die den komplexen Molybdänmolybdaten verwandten und von M. K. HOFFMANN<sup>3</sup> studierten kolloiden Molybdän-Schwefelsäureverbindungen von blauer Farbe, die erhalten werden, wenn  $\text{MoO}_3$

<sup>1</sup> R. SCHARIZER, Zeitschr. f. Krist. XXX. 217 u. ff. 1899.

<sup>2</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 106. 1919.

<sup>3</sup> M. K. HOFFMANN, Diss. Bern 1903 (Leipzig) und Zeitschr. anorg. Chem. 12, 55. 1896.

in Anwesenheit von Schwefelsäure reduziert wird und die in den vorliegenden Proben durch Eisenoxydgel adsorbiert sind.

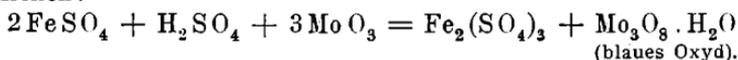
Molybdänblau ist immer das erste Produkt der Reduktion von Molybdaten oder Molybdänsäure oder umgekehrt das letzte Produkt bei der Oxydation aller niedrigwertigen Mo-Verbindungen. Erst in neuester Zeit haben die Untersuchungen von GUICHARD<sup>1</sup> eine bestimmte Vorstellung über die Bildung dieser Verbindung gegeben.

Folgende Reaktionen führen zu Molybdänblau:

1. Gemäßigte Reduktion saurer  $\text{MoO}_3$  oder Molybdatlösungen,
2. Reduktion von Mo-Verbindungen, die  $\text{Mo}^V$  oder eine niedrigere Wertigkeitsstufe enthalten,
3. Doppelzersetzung von  $\text{MoO}_3$  oder saurer Molybdatlösungen mit Salzen von  $\text{Mo}^V$ .

Wenn wir uns nun die Ilsemannitbildung als eine „Hut“ bildung vorstellen, so kann nur Reaktion 1 in Frage kommen, indem das in den natürlichen Mo führenden Mineralien enthaltene Mo durch die freie Schwefelsäure angegriffen wird, unter Bildung der von W. T. SCHALLER im frischen Zustand beobachteten Molybdän-schwefelsäure  $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup>. Die als Ilsemannit bezeichnete, fast niemals Fe freie Verbindung findet sich auf Krusten, die reichlich Eisenoxydgele enthalten, und daraus sowie aus dem Vorkommen in Utah können wir folgende Hypothese über die Genesis dieses Minerals ableiten: Der natürliche Ilsemannit ist gelegentlich der Oxydation schwefelsaurer Eisensulfatlösungen, die Molybdänsäure enthielten, durch Kondensation anfangs molekular disperser Lösungen gebildet worden, wobei unter dem Einfluß der Temperatur, Länge der Zeit und der großen Menge der vorhandenen Elektrolyte der kolloide Zustand sich herausbildete.

Folgende schematische Gleichung würde den Vorgang versinnbildlichen:



Das Ferrisulfat zersetzt sich weiter, wobei Molybdänschwefelsäure entsteht. Bringt man frisch gefällte Molybdänsäure mit etwas konz.  $\text{FeSO}_4$ -Lösung an der Luft zusammen, so tritt keine Veränderung ein, sowie aber einige Tropfen freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugefügt werden, beginnt sich die Zone um die  $\text{FeSO}_4$ -Lösung blau zu färben, infolge Reduktion von  $\text{MoO}_3$ . Gleichzeitig lassen sich  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen in der Lösung nachweisen.

Geringe Mengen von Mo haltenden Mineralien (Wulfenit, Molybdänglanz nach erfolgter Oxydation) wirken im fein gepulverten Zustand auf  $\text{FeSO}_4$  in gleicher Weise oxydierend, wenn, wie der Versuch zeigt, etwas freie Schwefelsäure vorhanden ist. Fehlt

<sup>1</sup> Ann. chim. phys. [7.] 23, 498. 1901.

<sup>2</sup> Siehe hiezu auch M. K. HOFFMANN, Diss. Bern 1903 (Leipzig), danach existieren eine ganze Reihe solcher Säuren.

diese letztere, so beginnt die Blaufärbung erst nach Tagen bezw. Wochen durch Zersetzung des gebildeten Ferrisulfates; die hier angedeutete Erklärung der Genesis des Ilsemannit ist auch die Ursache dafür, weshalb es so schwer ist, reines Fe-freies Material zur Analyse zu erhalten.

Nach Abschluß dieser Untersuchung erschien eine Arbeit von CH. W. COOK<sup>1</sup> über ein neues Vorkommen von Ilsemannit in Shasta Co. in Californien. Nach W. COOK ist dort der Ilsemannit aus Molybdänglanz hervorgegangen und eine ganz junge Bildung; die Bildungsdauer wird auf wenige Monate berechnet. Durch Oxydation hätte sich zuerst das niedrige Oxyd  $\text{MoO}_2$  gebildet, das noch Unlöslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt, weitere O-Aufnahme führte dann zu einem Gemisch von IV- und VI-wertigen, in  $\text{H}_2\text{O}$  löslichen Molybdän-oxyden von der bekannten blauen Farbe. W. COOK schließt auf Grund seiner Beobachtungen auf die YANCEY'schen Formeln. Da eine chemische Untersuchung nicht ausgeführt wurde, fehlen Angaben über einen etwa vorhandenen  $\text{SO}_3$ -Gehalt der untersuchten Proben; die Bildung des Ilsemannites aus  $\text{MoS}_2$  durch Oxydation und die auffallend kurze Bildungszeit stehen aber in guter Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten Versuchsergebnissen.

Min. Institut Universität Wien.

---

<sup>1</sup> Am. Journ. of Sci. 5. Vol. 4. 50. 1922.

## Zur Natur und Genesis des Ilsemannit.

(Schluß.)

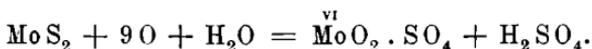
Von E. Dittler in Wien.

In dem ersten Teil dieser Arbeit<sup>1</sup> wurde die Hypothese aufgestellt, daß die Bildung des Ilsemannit auf einen Reduktionsvorgang zurückzuführen wäre, derart, daß schwefelsaure Lösungen von Mo<sup>VI</sup> durch zirkulierende Eisensulfatwässer reduziert würden nach folgender Gleichung:



Unter Berücksichtigung der paragenetischen Verhältnisse schien es von Interesse, die durch die Analyse gewonnenen Ergebnisse durch die Synthese zu vervollständigen. In der Natur scheint der Ilsemannit aus Molybdänglanz hervorgegangen zu sein und eine wichtige Frage ist daher die nach der Oxydierbarkeit dieses Minerals.

Oxydation des Molybdänglanzes. Molybdänglanz verwittert nicht so leicht wie Pyrit oder Markasit, dennoch scheint die häufige Paragenese Molybdänglanz mit Anflug von Molybdänocker<sup>2</sup> in der Natur zu beweisen, daß auch der Molybdänglanz wie die übrigen Sulfide der Oxydation unterliegt. Versuche hierüber sind bisher nicht ausgeführt worden, es war aber zu vermuten, daß Molybdänglanz in genügend feiner Verteilung durch sauerstoffhaltiges Wasser angegriffen und oxydiert wird. Eine einfache Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



Die Verbindung  $\overset{\text{VI}}{\text{Mo}}\text{O}_2 \cdot \text{SO}_4$  ist farblos und bei Ausschluß von Reduktionsmitteln beständig. Starke Säuren fällen daraus Molybdänsäure aus, Schwefelsäure als relativ schwache Säure tritt mit der ebenfalls elektronegativen Molybdänsäure zu salzartigen Verbindungen zusammen, die in Wasser leicht löslich sind.

Es kann in der Tat gezeigt werden, daß Molybdänglanz unter geeigneten Versuchsbedingungen sich nach der oben angeführten Gleichung umsetzt. Es wurde zu diesem Zwecke ~~ein~~ für mineralogische Zwecke verbesserter Extraktionsapparat ~~mit~~ <sup>3</sup> mit

<sup>1</sup> Dies. Centralbl. No. 22. 689. 1922.

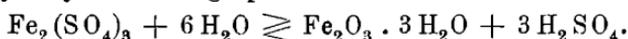
<sup>2</sup> C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie. I, 2. 1261 1898; Lerner & C. W. COOK, Am. Journ. of Sci. 5. Vol. 4. 50. 1922.

<sup>3</sup> Der Apparat ist jetzt so eingerichtet, daß eine möglichst große Oberfläche des Mineralpulvers der Heißwasserwirkung ausgesetzt wird; ein Gaszuführungshahn erlaubt die Einführung von O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> etc.;

SCHLEICHER-SCHÜLL'schen Diffusionshülsen benützt; der Apparat ist mit einer Vorrichtung für Rückflußkühlung verbunden, so daß es möglich ist, ununterbrochen bis zu einer beliebigen Stundenzahl zu arbeiten ohne den Sauerstoffstrom zu unterbrechen. Der Vorteil dieser Apparate besteht hauptsächlich darin, daß das zu untersuchende Mineralpulver kontinuierlich mit stets frischem Lösungsmittel unter ständiger Gaszufuhr in Berührung kommt, wodurch dem Massenwirkungsgesetz entsprechend ein möglichst vollständiger Verlauf der Reaktion erzielt und den natürlichen Zirkulationsverhältnissen entsprochen wird. Bodenkörper und Lösung sind im Apparat vollständig getrennt.

Die Zweckmäßigkeit der Apparatur wurde mit Markasit von Freiberg geprüft; dieses Mineral eignet sich besser als der schwerer zersetzbare Pyrit für Kontrollversuche. Pyrit und Markasit sind in reinem Wasser nur unbedeutend löslich<sup>1</sup>. Die neueste Untersuchung von O. WEIGEL<sup>2</sup>, der die Löslichkeit von Metallsulfiden mittels der elektrischen Leitfähigkeitsmethode bestimmte, gab für Pyrit die Zahl  $48,89 \cdot 10^{-6}$  Mol. im Liter.

In reinem Wasser erfolgt Hydrolyse in Metallion und Hydroxylon, wobei sich zunächst komplexe Ionen abspalten, die dann stufenweise weiter dissoziieren. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist also sehr klein, sobald aber Sauerstoff hinzutritt, steigt die Zersetzbarkeit ganz bedeutend. Die Oxydation des Eisensulfides in feuchter Luft bei höherer Temperatur führt zur Bildung von Eisenhydroxyd und freier Schwefelsäure. Es bildet sich nämlich in bekannter Weise Ferrisulfat, das bei Anwesenheit von viel Wasser durch Hydrolyse weiter gespalten wird nach der Gleichung:



E. T. ALLEN<sup>3</sup> und Mitarbeiter haben noch andere Möglichkeiten der Oxydation für Pyrit und Markasit angegeben, je nachdem ob viel oder wenig Luft zu der Lösung hinzutritt und ob ein Überschuß an Sulfid vorhanden ist oder nicht. Für unseren Fall — große

---

bei den von der Firma H. Göckel in Berlin gebauten Apparaten ist jede Kork- und Schlißverbindung vermieden, wodurch alle dem sogen. SOXHLET'schen Apparate anhaftenden Fehler wegfallen. Die für diese Apparate verwendete Glassubstanz ist auch gegen  $\text{CO}_2$  außerordentlich widerstandsfähig. Ich möchte auf die besondere Verwendbarkeit dieses Apparates insbesondere für bodenkundliche und erzgenetische Arbeiten (Oxydation, Reduktion, Verdrängung und Cimentation) hinweisen.

<sup>1</sup> G. A. BINDER, TSCHERM. Min. Petr. Mitt. N. F. 12. 337. 1891. — C. DOELTER, TSCHERM. Min. Petr. Mitt. N. F. 11. 321. 1890. — N. Jahrb. f. Min. etc. II. 273. 1894.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 58. 293. 1907 u. Sitz.-Ber. d. Ges. z. Förderung d. ges. Naturwiss. zu Marburg. No. 2. 35. 1921.

<sup>3</sup> E. T. ALLEN und Mitarbeiter, Zeitschr. anorg. Chem. 76. 202. 1912.

Wassermenge, großer Sauerstoffüberschuß, höhere Temperatur und vollständiger Mangel von Sulfid in der Lösung — kommt nur die Bildung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Betracht. Der Sauerstoff trat aus einer Bombe in eine zur Reinigung mit  $\text{KMnO}_4$  gefüllte Waschflasche und wurde der Zustrom so geregelt, daß pro Sekunde 1 Blase den Apparat passierte. Die Temperatur betrug nahe  $100^\circ\text{C}$ .

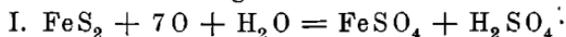
Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I. Markasit von Freiberg.  
Angewandte Menge: 1 g; Korngröße  $< 0,005$  mm.

| Versuch | Dauer in Stunden | Gelöst in Milligramm |                 | Äquivalente |                 | Äquivalentverhältnis Fe:SO <sub>4</sub> | Bemerkung                                                    |
|---------|------------------|----------------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|         |                  | Fe                   | SO <sub>4</sub> | Fe          | SO <sub>4</sub> |                                         |                                                              |
| 1       | 7                | 7,2                  | 14,4            | 1,3         | 1,5             | 1:1,1                                   | Sauerstoff in Berührung nur mit dem Bodenkörper.             |
| 2       | 10               | 13,4                 | 31,6            | 2,4         | 3,3             | 1:1,3                                   |                                                              |
| 3       | 15               | 19,5                 | 53,7            | 3,5         | 5,6             | 1:1,6                                   |                                                              |
| 4       | 2                | 2,2                  | 14,2            | 0,4         | 1,4             | 1:3,5                                   | Sauerstoff zirkuliert auch durch die Extraktionsflüssigkeit. |
| 5       | 4                | 3,5                  | 20,4            | 0,6         | 2,0             | 1:3,3                                   |                                                              |
| 6       | 6                | 5,6                  | 35,6            | 1,0         | 3,7             | 1:3,7                                   |                                                              |
| 7       | 8                | 8,4                  | 46,2            | 1,5         | 4,8             | 1:3,2                                   |                                                              |
| 8       | 10               | 13,4                 | 75,4            | 2,4         | 7,8             | 1:3,2                                   |                                                              |

Sauerstoff in Berührung mit dem Bodenkörper bildet  $\text{FeSO}_4$ , das durch das zirkulierende Wasser in den unteren Kolben fließt, wo es von der Sauerstoffzufuhr abgesperrt sich langsam oxydiert. Läßt man aber den Sauerstoffstrom auch in die Lösung eintreten, so bildet sich rasch Ferrisulfat zusammen mit basischem Sulfat und dann liegt alles Eisen in der Ferriform vor. Die anfangs klaren Lösungen färben sich bei längerer Versuchsdauer hellrot unter gleichzeitiger Bildung eines Eisenhydroxydsol. Die Lösungen reagieren sauer und nach einigem Stehen setzt sich ein feiner rotbraun gefärbter Schlamm zu Boden.

Folgende zwei Gleichungen veranschaulichen den Prozeß:

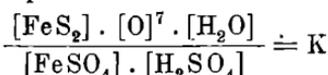


In den Lösungen wurde das Eisen nach Reduktion mittels  $\text{SnCl}_2$  mit  $\frac{1}{50}$  norm.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $1\text{ cm}^3 = 0,001218\text{ g Fe}$ ) titriert, im Filtrat vom Hydroxyd die Schwefelsäure als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Die Lösungen enthalten meist mehr Schwefelsäure als die Gleichung 2

<sup>1</sup> Siehe hiezu R. BECK und G. BERG, Abriß der Lehre von den Erzlagerstätten. 359. 1922.

ergibt, weil ein Teil des Eisens als hydroxydischer Überzug auf dem Bodenkörper haftet und dann naturgemäß nicht in das Filtrat gelangt<sup>1</sup>.

Die Reaktion entspricht dem Massenwirkungsgesetz, wonach



durch die ständige Zufuhr von Sauerstoff und Wasserdampf die Konzentration an  $\text{FeSO}_4$ , bzw.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  fortdauernd erhöht wird. Nach Eichung des Apparates mit Markasit wurde Molybdänglanz von Ehrenfriedersdorf in Sachsen zum Versuch gebracht. Von einer größeren Stufe dieses Fundortes wurde so viel von dem Mineral gewonnen, daß ca. 2 g reines Material erhalten wurden; das Mineralpulver wurde noch unter dem Binokularmikroskop von anhaftenden Verunreinigungen gereinigt.

Das Mineral wurde analysiert und gefunden:

1. 0,5426 g  $\text{MoS}_2$ : 0,4870  $\text{MoO}_3$ , 89,75 %  $\text{MoO}_3$ , 59,84 % Mo nach der Sulfomolybdatmethode,
2. 0,2114 g  $\text{MoS}_2$ : 0,6043  $\text{BaSO}_4$ , 0,0830 S, 39,27 %  $\text{S}^2$ .  
Rest:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Für die Ermittlung von Molybdänmengen, deren Werte Tausendstel von Milligrammen betragen, gibt die gewöhnliche analytische Methode unsichere Resultate. Die große Löslichkeit des kolloiden Molybdänsulfides in der schwefelsauren Lösung wirkt bei so kleinen Mengen schon außerordentlich störend und es mußte daher für die vorliegende Aufgabe nach einer anderen Methode gesucht werden. Eine solche fand sich in der kolorimetrischen Mo-Bestimmung. Molybdän gibt mit  $\text{KCNS}$  und einem Reduktionsmittel (Zink oder Zinnchlorür) einen charakteristischen gelben bis roten Farbenton von Molybdänrhodanid, der noch deutlicher wird, wenn man die Flüssigkeit mit Äther versetzt. Anwesenheit von Eisen stört nicht, wenn genügend Reduktionsmittel vorhanden ist, weil das Eisen dann in der Ferroform vorliegt. J. STÉRBA-BÖHM (l. c.) hat neuerdings die Empfindlichkeit dieser Reaktion zu 1 Teil Molybdän auf 625 000 Teile Wasser festgestellt: 1  $\text{cm}^3$  einer  $\frac{1}{50000}$  Normal-Lösung gibt noch einen deutlich gelben Farbenton. Es muß von vornherein betont werden, daß Molybdänlösungen mit einem Molybdängehalt von 0,01 % aufwärts der Mischfarbe wegen, die sie mit den oben genannten Reagentien geben, für die kolori-

<sup>1</sup> Herr K. SCHOLZ ist in meinem Institute damit beschäftigt, experimentell die hier benützte Apparatur auf andere chemische Verwitterungsprozesse des eisernen Hutes anzuwenden.

<sup>2</sup> J. STÉRBA-BÖHM und J. VOSTRÉBAL, Z. anorg. Chem. 110, 96 (1920). Die Schwefelbestimmung in Gegenwart von Molybdän ist nur unter strengster Verhütung jeder Reduktion des Molybdänoxydes richtig. Eine solche Reduktion tritt aber immer ein, wenn die Schwefelsäure in der salzsauren Lösung mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt wird. Das Bariumsulfat ist dann durch Bariummolybdat blau gefärbt und nicht rein. Daher oxydierendes Schmelzen des Molybdänglanzes mit  $\text{NaKCO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  und Fällung des Schwefels bei Anwesenheit von Salpetersäure.

metrische Bestimmung ausgeschlossen sind; es scheidet sich dann nämlich kolloides Molybdänrhodanid aus, wodurch Trübung erfolgt. Die Methode ist nur für sehr kleine Molybdänmengen, wie sie etwa in Gesteinen vorkommen, brauchbar. Ein Gehalt von Titan schadet nicht, aber neben Wolfram, das blaue Farbentöne gibt, ist die Methode ungeeignet, besonders wenn der Gehalt an Wolfram größer ist als der von Molybdän. Für den vorliegenden Zweck, wo es sich um die Bestimmung von Milligrammen Molybdän in den Extraktionslösungen handelte, wurde als Vergleichslösung eine  $\frac{1}{100}$  norm. Ammoniumparamolybdatlösung (Präparat MERCK, Darmstadt) gewählt; eine kleine Menge dieses Salzes  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde umkristallisiert und über Chlorcalcium — bei  $100^\circ$  entweichen 2 Moleküle Wasser — getrocknet.  $\frac{1}{1200}$  Grammol dieses Salzes wurde zum Liter gelöst und diese Lösung durch Abnahme aliquoter Mengen auf den gewünschten Verdünnungsgrad gebracht.

Die Ausführung der Versuche geschah in einem Kolorimeter mit LUMMER-BRODHUN'schem Prismenwürfel; das Kolorimeter ist so konstruiert, daß eine jeweils veränderliche Flüssigkeitsschicht durch Verschieben einer Tauchröhre auf die Farbe einer zweiten konstanten Flüssigkeitsschicht eingestellt werden kann<sup>1</sup>.

Ist  $c_2$  die bekannte Konzentration der Vergleichslösung (= Anzahl g in  $100 \text{ cm}^3$ ),  $d_2$  die Schichtdicke dieser Lösung,  $c_1$  die gesuchte Konzentration irgend einer Lösung, die bei der Schichtdicke  $d_1$  gleiche Helligkeit und Farbe wie die Vergleichslösung besitzt, so gilt die einfache Beziehung:

$$c_1 = \frac{c_2 d_2}{d_1}.$$

Es wurde so vorgegangen, daß die schwach salzsaure Flüssigkeit, welche das Molybdän enthielt, mit  $1 \text{ cm}^3$  einer 10 % KCN-Lösung und bei Abwesenheit von Eisen mit  $1 \text{ cm}^3$  einer frisch bereiteten konzentrierten  $\text{SnCl}_2$ -Lösung versetzt, hierauf auf dieselbe Anzahl  $\text{cm}^3$  wie die Vergleichslösung ( $100 \text{ cm}^3$ ) aufgefüllt und nun mit einer unter denselben Bedingungen hergestellten Standardlösung verglichen wurde. Die Molybdänlösung läßt man am besten aus einer in  $0,01 \text{ cm}^3$  geteilten Bürette zufließen. Es ist zweckmäßig vor der Farbvergleichung 12 Stunden in der Dunkelheit stehen zu lassen, bis ein stabiler Farbenton erreicht ist; Ausscheidung von basischen Zinnsalzen stört die Reaktion und ist zu vermeiden. Ein Zusatz von Äther, wie er bei der qualitativen Molybdänprobe üblich ist, ist bei Anwendung des oben beschriebenen Instrumentes nicht zweckmäßig, weil derselbe verdunstet und überdies der Kitt, mit dem die Glasböden an die Instrumentenrohre gekittet sind, vom Äther gelöst wird.

Folgende Tabelle (p. 710) enthält die Messungsergebnisse.

Die Resultate sind bis auf 0,1 mg befriedigend, erst in den 0,01 mg zeigen sich Abweichungen, die sich aber zumeist in den Grenzen von  $\pm 1$ —2 Hundertstel Milligramm bewegen. Diese Genauigkeit reichte für den vorliegenden Zweck vollkommen aus.

Der Molybdänglanz wurde wie der Markasit auf die Korngröße von 0,005 mm gebracht und wie früher beschrieben im Extraktionsapparat im zirkulierenden Sauerstoff-Wasserströme erhitzt.

<sup>1</sup> V. STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie. 2. 630. 1919.

| Ver-<br>suchs-<br>serie | c <sub>2</sub><br>g. Mo in<br>100 cm <sup>3</sup> | d <sub>2</sub> | d <sub>1</sub><br>berechnet | d <sub>1</sub> <sup>1</sup><br>gefunden | c <sub>1</sub> |          |
|-------------------------|---------------------------------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------|
|                         |                                                   |                |                             |                                         | berechnet      | gefunden |
| I                       | 0,0008                                            | 150            | 150                         | 151                                     | 0,00080        | 0,00079  |
|                         | "                                                 | "              | 133                         | 131                                     | 0,00090        | 0,00091  |
|                         | "                                                 | "              | 120                         | 120                                     | 0,00100        | 0,00100  |
|                         | "                                                 | "              | 100                         | 98                                      | 0,00120        | 0,00122  |
|                         | "                                                 | "              | 80                          | 78                                      | 0,00150        | 0,00152  |
| II                      | 0,00016                                           | 100            | 100                         | 94                                      | 0,00016        | 0,00017  |
|                         | "                                                 | "              | 50                          | 48                                      | 0,00032        | 0,00033  |
|                         | "                                                 | "              | 33                          | 33                                      | 0,00048        | 0,00048  |
|                         | "                                                 | "              | 25                          | 24                                      | 0,00064        | 0,00065  |
|                         | "                                                 | "              | 20                          | 19,5                                    | 0,00080        | 0,00082  |
|                         | "                                                 | "              | 16                          | 15,8                                    | 0,00100        | 0,00101  |
|                         | "                                                 | "              | 14                          | 14,5                                    | 0,00112        | 0,00110  |
|                         | "                                                 | "              | 12                          | 11,8                                    | 0,00133        | 0,00135  |
|                         | "                                                 | "              | 11                          | 11                                      | 0,00144        | 0,00144  |
|                         | "                                                 | "              | 10                          | 10                                      | 0,00160        | 0,00160  |
| III                     | 0,00016                                           | 100            | 99                          | 98                                      | 0,000161       | 0,000163 |
|                         | "                                                 | "              | 83                          | 82                                      | 0,000192       | 0,000195 |
|                         | "                                                 | "              | 76                          | 76                                      | 0,000210       | 0,000210 |
| IV                      | 0,00112                                           | 50             | 10                          | 9,9                                     | 0,00560        | 0,00564  |
|                         | "                                                 | "              | 20                          | 20,1                                    | 0,00280        | 0,00278  |
|                         | "                                                 | "              | 30                          | 29,6                                    | 0,00186        | 0,00189  |
|                         | "                                                 | "              | 40                          | 39                                      | 0,00140        | 0,00143  |
|                         | "                                                 | "              | 50                          | 49                                      | 0,00112        | 0,00114  |

Tabelle II. Angewandte Menge: 0,8689 g.

| Ver-<br>such | Dauer<br>in<br>Stun-<br>den | Gelöst in Milligramm |      |                 | Äquivalente |                 | Äquivalent-<br>verhältnis<br>$\frac{SO_4}{Mo}$ |
|--------------|-----------------------------|----------------------|------|-----------------|-------------|-----------------|------------------------------------------------|
|              |                             | MoO <sub>3</sub>     | Mo   | SO <sub>4</sub> | Mo          | SO <sub>4</sub> |                                                |
| 1            | 2                           | 1,95                 | 1,30 | 2,14            | 1,3         | 2,2             | 1,64                                           |
| 2            | 2                           | 1,74                 | 1,16 | 2,30            | 1,2         | 2,3             | 1,99                                           |
| 3            | 4                           | 3,09                 | 2,06 | 4,16            | 2,1         | 4,3             | 2,02                                           |
| 4            | 8                           | 4,69                 | 3,13 | 7,45            | 3,2         | 7,7             | 2,38                                           |
| 5            | 12                          | 5,85                 | 3,90 | 8,00            | 4,0         | 8,3             | 2,05                                           |
| 6            | 15                          | 6,00                 | 4,00 | 7,80            | 4,1         | 8,1             | 1,95                                           |

<sup>1</sup> d<sub>1</sub> Mittel aus 10 Ablesungen.

Das Äquivalentverhältnis  $\frac{\text{SO}_4}{\text{Mo}}$  in der Lösung ist durchschnittlich 2; das bedeutet, daß die Oxydation so wie in der Gleichung auf p. 705 angegeben wurde, verläuft. Als ein stark säurebildendes Oxyd besitzt die Molybdänsäure eine größere Löslichkeit als Eisenhydroxyd und wird daher nicht so leicht vom Bodenkörper adsorbiert wie dieses; deshalb wird auch in der Natur der Molybdänocker verhältnismäßig selten angetroffen. Die Zersetzbarkeit des Molybdänglanzes durch sauerstoffhaltiges Wasser ist eine ganz beträchtliche, nach 15 stündiger Behandlung finden sich im Lösungswasser 1,7 % Mo. Die erhaltenen Lösungen von Molybdänsulfat sind farblos und reagieren auf Lackmus sauer wie bei Markasit. Setzt man tropfenweise konzentrierte  $\text{FeSO}_4$ -Lösung hinzu, so beginnt sich die Lösung erst braun, dann schwach blau zu färben und schließlich, wenn der Versuch genügend lange fortgesetzt wird, wird die ganze Lösung gleichmäßig blau. Alkali macht die Färbung sofort verschwinden, weil das Alkali das Molybdänblau unter Herauslösung von  $\text{MoO}_3$  aufspaltet, wobei ein bräunlich gefärbtes Oxyd zurückbleibt. Die blaue Farbe verschwindet auch in stärker sauren Lösungen, etwa indem man weiter Schwefelsäure zutropfen läßt, weil diese ebenso wie das Alkali lösend wirken. Das läßt vermuten, daß die Ilsemanitbildung in der Natur nur in schwach sauren Lösungen möglich ist, Eigenschaften, wie sie nur Oberflächenwässer in der Nähe von Sulfiden (Pyrit, Markasit) aufweisen. Qualitativ erscheint somit die Entstehung jener blauen Grubenwässer, sowie die von W. T. SCHALLER beobachtete Sulfatnatur dieser Wässer genügend erklärt.

Die erhaltenen eisenfreien Lösungen verhalten sich wie Elektrolyte (mangelnder Tyndallkegel, optische Leere im Ultramikroskop<sup>1</sup>, Diffusion durch Pergamentmembranen); die Molybdänsäure muß also in der Schwefelsäure als gelöst betrachtet werden.

Dampft man aber nach Zusatz von  $\text{FeSO}_4$  die Lösungen an der Luft stark ein, so polymerisiert sich die Molybdänsäure ( $\text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25}$ ) zu größeren Komplexen, indem sie mit Schwefelsäure, herrührend von der Zersetzung basischer Eisensulfate zu Heteropolysäuren zusammentritt. Mit der zunehmenden Vergrößerung der Teilchengröße entwickeln sich die kolloiden Eigenschaften, wie sie beim natürlichen Ilsemanitsol (l. c.) bereits beschrieben wurden. Durch vollständiges Eindunstenlassen erhält man schließlich sehr wenig einer dunkelblau gefärbten hornartigen Masse, die u. d. M. vollständig amorph und wasserlöslich ist und aus einem Gemenge basischer Eisensulfate mit sehr wenig Molybdänblau besteht. Eine Analyse dieser Substanz schien wegen der geringen Menge der vorhandenen Molybdänoxyde aussichtslos, es war aber der Weg gezeigt, wie man synthetisch vorgehen müßte, um Ilsemanit zu erhalten.

<sup>1</sup> Untersuchung im II. physikalischen Institut der Universität Wien.

Es wurde zunächst versucht, das Salz  $\text{MoO}_2 \cdot \text{SO}_4$  auf präparativem Wege herzustellen. Mehrere Methoden sind bekannt<sup>1</sup>.

Um völlig ammoniakfreie Molybdänsäure zu erhalten, wird nach der Methode LIEBERT'S<sup>2</sup> 5 g Ammoniumparawolframat mit 10 cm<sup>3</sup> Königswasser gekocht, bis in der Flüssigkeit mit NESSLER'S Reagens Ammoniak nicht mehr nachweisbar ist, dann mit Salpetersäure mehrfach eingedampft und im Trockenschrank getrocknet. Glühen ist zu vermeiden. Wenn man dieser Art hergestellte Molybdänsäure trocken mit  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zusammenreibt, so tritt fast augenblicklich Reduktion der Säure zu einem Gemenge von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  ein, indem sich das Gemisch blau verfärbt.

Im Sinne der eingangs erwähnten Gleichung wurden äquimolare Mengen nach dem obigen Verfahren hergestellter Molybdänsäure (4,32 g) in 100 cm<sup>3</sup> 2fach normaler Schwefelsäure gelöst und mit Ferrosulfat (5,56 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) unter Luftabschluß am Wasserbad durch 14 Tage digeriert; es entstand unter langsamer Oxydation des Ferrosulfates eine blaugefärbte Lösung. Bei längerem Stehen über konzentrischer Schwefelsäure bildete sich ein blauer Bodenkörper, der sich nach dem Dekantieren der überstehenden Eisensulfatlösung anfangs, solange noch Elektrolyte vorhanden sind, klar auswaschen läßt, dann aber sich wie ein Sol verhält und kolloid selbst durch gehärtete Filter (SCHLEICHER-SCHÜLL Marke Nr. 575) läuft. Durch fraktionierte Filtration gelingt es, Elektrolytlösung und Bodenkörper voneinander zu trennen. Es zeigt sich, daß sich anfangs wohl Molybdänsulfat bildet, daß dieses aber durch einen Überschuß von Ferrosulfat gespalten wird und als Molybdänsäure zu Boden fällt, wobei die Elektrolyte ausfällend wirken. Der Bodenkörper erfährt dann die bekannte Reduktion. Man kann ihn durch sofortiges Waschen mit kaltem Wasser von Eisen und Schwefelsäure befreien.

A. Lösung:

|                                          |        | Mol.-Quotienten |
|------------------------------------------|--------|-----------------|
| FeO . . . . .                            | 30,53  | 0,426           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 5,77   | 0,036           |
| MoO <sub>3</sub> <sup>3</sup> . . . . .  | 3,98   | 0,027           |
| SO <sub>3</sub> . . . . .                | 59,81  | 0,747           |
|                                          | 100,09 |                 |

Das Molekularverhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{SO}_3$  in der Lösung nach Abzug des Ferro- und Ferrioxides als Sulfate verhält sich wie

|                            |       |      |     |
|----------------------------|-------|------|-----|
| MoO <sub>3</sub> . . . . . | 0,027 | oder | 1   |
| SO <sub>3</sub> . . . . .  | 0,213 |      | 7,8 |

Der größte Teil der Molybdänsäure befindet sich demnach im Bodenkörper.

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 4. 14. 1871.

<sup>2</sup> Diss. Halle 1891.

<sup>3</sup> MoO<sub>3</sub> ohne Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und MoO<sub>2</sub>; die Lösung ist nur sehr schwach blau gefärbt.

B. Bodenkörper: 0,8750 g im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Rückstand gaben 0,8647 g  $\text{MoO}_3$ . 2 g Rückstand im Penfeldrohr erhitzt gaben 0,0506 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Daraus ergibt sich:

|                                   | Mol-<br>Quotienten | Mol-<br>Verhältnis |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| Mo . . . . 65,88                  | 0,686              | 5                  |
| $\text{H}_2\text{O}$ . . . . 2,53 | 0,140              | 1                  |
| $\text{O}^1$ . . . . 31,59        | 1,974              | 14                 |
|                                   | 100,00             |                    |

Das Molybdän-Sauerstoffverhältnis im Bodenkörper ist, wenn man von einer kleinen Reduktion zu  $\text{MoO}_2$  absieht, 3 : 8, wie im kolloiden Molybdänblau, und zwar sind 63,47 % der Molybdänsäure zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reduziert.

Der blaue Niederschlag löst sich im Wasser reversibel zu einem Sol wie der natürliche Ilsemannit, diffundiert langsam durch Pergamentmembranen, zeigt im Spaltultramikroskop Tyndalleffekt und flockt bei reichlichem  $\text{FeSO}_4$ -Zusatz wieder zu einem Gel aus. Nach Zusatz von Elektrolyten und schwachem Erwärmen des Soles polymerisieren sich die Molekeln und die Dialysierfähigkeit erlischt.

Für die Frage nach der chemischen Natur des Ilsemannit ergibt sich nun folgendes: Es konnte gezeigt werden, daß bei der Oxydation des Molybdänglanzes zunächst  $\text{MoO}_2 \cdot \text{SO}_4$  entsteht und daher der Molybdänglanz als Ausgangsprodukt für die Ilsemannitbildung in der Natur in Betracht kommt. W. T. SCHALLER statuierte für Ilsemannit die Formel  $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . W. T. SCHALLER kam zu seiner Formel auf Grund der Beobachtung, daß das blaue Lösungswasser des ilsemannitführenden Gesteins von Ouray, Utah nach Abzug von  $\text{FeSO}_4$  ein  $\frac{\text{MoO}_3}{\text{SO}_3}$ -Verhältnis 1 : 1 aufweist. Die Auflösungen verschieden stark mit Eisensulfaten gemengter Ilsemannitproben von Freiberg in Sachsen zeigen dieses Verhältnis nach Abzug der dort als Ferrisulfate vorliegenden Verunreinigungen aber stets  $< 1$ , nur in einer Probe konnte das Verhältnis zu 1 festgestellt werden<sup>2</sup>.

Die Synthese läßt ferner erkennen, daß beim Versetzen einer Molybdänsulfatlösung mit Ferrosulfat stets freie Molybdänsäure ausfällt, die bei genügendem Auswaschen weder Eisen noch Schwefelsäure enthält und eine je nach den Versuchsverhältnissen verschieden starke Reduktion zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  erfährt, so daß die Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Die dem natürlichen Vorgang folgende Synthese spricht daher eher für die Bildung einer oxydischen Verbindung und nicht für ein Sulfat. Die Schwefelsäure könnte höchstens als adsorbiert angesehen werden.

<sup>1</sup> aus der Differenz; das Präparat ist frei von Fe und  $\text{SO}_4$ .

<sup>2</sup> l. c. dies. Centralbl. 22. 694. 1922.

Eine Entscheidung darüber, ob der natürliche Ilsemannit ein Sulfat im Sinne W. T. SCHALLER's oder ein Oxyd bzw. Hydroxyd im Sinne H. HÖFER's<sup>1</sup> oder H. F. YANCEY's<sup>2</sup> ist, wird wegen der Schwierigkeit der mechanischen Abtrennung der Eisensulfate vom Ilsemannit schwer zu treffen sein und erst dann Erfolg haben, wenn es durch Auffinden neuer Vorkommen gelingt, vollkommen eisenfreie Proben zur Untersuchung zu bringen. Im blauen Molybdänoxyd von Kreuth bei Bleiberg konnte H. HÖFER außer Molybdän kein anderes Element nachweisen. Auch F. CORNU hat nach privater Mitteilung im Ilsemannit von Freiberg, der ihm in größerer Menge und Reinheit als mir zur Verfügung stand, nur Molybdän nachweisen können. Die Untersuchung der Grubenwässer, die stets eisenhaltig sind, genügt, wie das Experiment zeigt, nicht, weil dieselben keine stöchiometrischen Verhältnisse aufweisen und je nach dem Grade der Oxydation Gemenge sehr verschiedener Sulfate darstellen können.

Min. Institut, Universität Wien, Juni 1923.

---

<sup>1</sup> N. Jahrb. f. Min. etc. 566. 1871.

<sup>2</sup> H. F. YANCEY, Chemical and Metallurgical. Eng. 19. 186. 1918.