

Zur Trennung des Molybdäns von Wolfram mittels Ausschüttelungs-Methoden*

Von

H. Grubitsch und T. Heggebö

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie und Analytische Chemie; Technische Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1961)

Die Trennung des Molybdations vom Wolframation ist durch dreimaliges Ausschütteln des ersteren mit Acetylaceton—Chloroform (1:1) aus 2 n salzsaurer Lösung möglich, wobei das Wolframation durch Zugabe von Citronensäure komplexiert werden muß. Das Molybdat wird zu 99,8% extrahiert.

Die gravimetrischen Trennungsmethoden des Molybdäns von Wolfram sind zeitraubend und umständlich, während die titrimetrische Molybdänbestimmung, z. B. durch Reduktion des Molybdates in 2 n HCl im Silberreduktor in Gegenwart von Phosphorsäure zu Mo^V und die darauffolgende Titration mit Ce(SO₄)₂- oder K₂Cr₂O₇-Maßlösung; ausgezeichnete Ergebnisse zeitigt¹. In Gegenwart von Wolfram findet neben der Reduktion des Mo^{VI} eine induzierte Reduktion des Wolframations statt, so daß diese Titrationsmethode für Mo^{VI}—W^{VI}-Mischungen nicht anwendbar ist.

Es wurde daher versucht, Extraktionsmethoden zur vorhergehenden Trennung des Molybdäns von Wolfram aufzufinden. Von den in der Literatur mitgeteilten Methoden wurden zunächst die Ionen-Assoziationsysteme untersucht, da bei diesen die Aussicht besteht, eine quantitative Rückextraktion aus der organischen in die wäßrige Phase bei geeignetem pH-Wert durchführen zu können, während bei Chelat-Extraktionssysteme-

* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 70. Geburtstag.

¹ H. Grubitsch, K. Halvorsen und G. Schindler, Z. analyt. Chem. **73**, 414 (1960).

men Rückextraktionen nur sehr schwierig gelingen^{2,3,4}. Eine ausführliche Darstellung der Extraktionsmethoden ist in den zusammenfassenden Darstellungen von *Morrison* und *Freiser*⁵, *Nelidow* und *Diamond*⁶ und *West*⁷ enthalten.

Über die Extraktion des Molybdations mit Diäthyläther berichtet bereits *Pécharé*⁸. Neuere Autoren fanden Extraktionswerte von 80 bis 90%^{9,10}, 70%¹¹ bis herab zu 50%^{12,13}. Die hohen Ausbeuten dürften auf einer Änderung des Verteilungskoeffizienten bei Mikrogramm-Mengen beruhen¹⁴.

Waterbury und *Bricker*¹⁵, *Nelidow* und *Diamond*⁶ sowie *Gotô* und *Kakita*¹⁶ berichten von 96 bis 97proz. Ausbeuten bei der Extraktion von Mikrogramm-Mengen Mo^{VI} aus 6n HCl—0,4n HF-Lösung mit 4-Methyl-2-pentanon (Hexon, Methylbutylketon), und nach *Taylor*¹⁷ läßt sich das Molybdat-Ion aus 5n HCl mit Amylacetat zu 99% extrahieren⁵. *McKaveney* und *Freiser*¹⁸ geben ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Molybdän und Wolfram an, das auf der Trennung des Mo^{VI} und W^{VI} durch Ausschütteln des ersteren aus einer 6n H₂SO₄-Lösung mittels Acetylaceton—Chloroform (1:1) beruht. Nach diesen Autoren wird Molybdän^{VI} zu 96—98% aus schwefelsauren Lösungen (6n bis pH 2) extrahiert, während Cu, Cr^{VI} und W^{VI} in der wäßrigen Phase verbleiben.

In eigenen Versuchen wurden zunächst Extraktionsversuche von reinen Molybdat- bzw. Wolframatlösungen aus verschiedenen Säurekonzentrationen (HCl, HNO₃, HClO₄) durchgeführt. Als Extraktionsmittel wurden Diäthyläther, Äthylacetat, Diisopropyläther, Diisopropylketon und

² G. H. Morrison und H. Freiser, *Analyt. Chem.* **30**, 632 (1958).

³ H. Irving und R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. [London]* **1949**, 537 (1841).

⁴ H. Irving, F. J. C. Rossotti und R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 1906.

⁵ G. H. Morrison und H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, Wiley, 1957, p. 129.

⁶ I. Nelidow und R. M. Diamond, *J. Physic. Chem.* **59**, 710 (1955).

⁷ T. S. West, *Metallurgia* **53**, 91, 132, 185, 234, 240, 292 (1956); **54**, 47, 103 (1956).

⁸ E. Pécharé, *C. r. hebdomad. Acad. Sci.* **114**, 173 (1892).

⁹ E. H. Swift, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 2375 (1924).

¹⁰ S. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **77**, 713 (1956); *Anal. Abstr.* **4**, 502.

¹¹ E. B. Sandell, *Colorim. Determin. of Traces of Metals*, 2nd Ed., Interscience 1950; p. 455 (nach Perrin).

¹² G. H. Morrison, *Anal. Chem.* **22**, 1388 (1950).

¹³ J. P. Allmarin und W. N. Poljanski, *J. analyt. Chem. [Moskau]* **8**, 266 (1953); *Chem. Zbl.* **1956**, 14, 446.

¹⁴ N. H. Nachtrieb und R. E. Fryxell, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3552 (1948); **71**, 4035 (1949).

¹⁵ G. R. Waterbury und C. E. Bricker, *Analyt. Chem.* **29**, 129 (1957).

¹⁶ Hidehiro Gotô und Y. Kakita, *J. Chem. Soc. Japan* **79**, 1520 (1958); *Chem. Zbl.* **1960**, 43.

¹⁷ R. P. Taylor, Thesis, Rutgers Univ. 1950.

¹⁸ J. McKaveney und H. Freiser, *Anal. Chem.* **29**, 290 (1957).

Acetylaceton-Chloroform (1 + 1, $D > 1$) verwendet. Es wurde stets 5 Min. geschüttelt, ohne auf die vollständige Einstellung des Gleichgewichtes zu achten; das Volumen der wäßrigen und der organischen

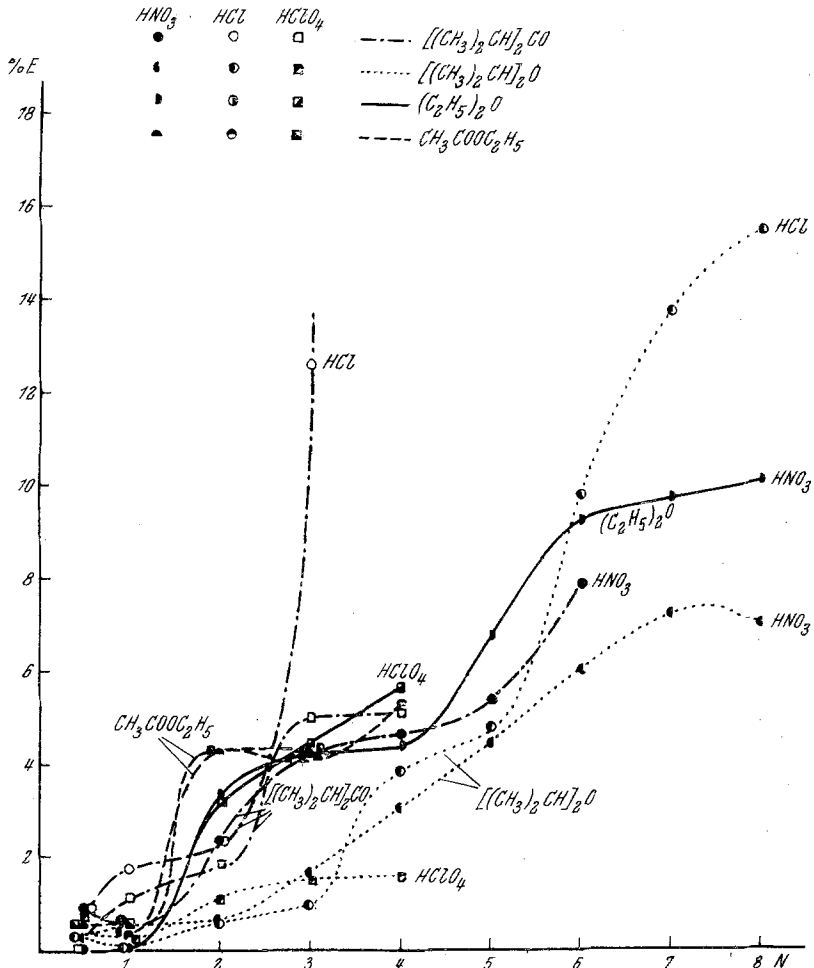


Abb. 1. Extraktion von Molybdaten. 20 mg Mo^{VI}. Schütteldauer 5 Min. $V_0 \sim V_w \sim 20 \pm 3$ ml; $V_0 + V_w = 40$ ml

Phase betrug je 20 ± 3 ml und wurde zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten genau gemessen; das Gesamtvolumen betrug stets 40 ml. Bei den Extraktionsversuchen von Mo^{VI} (20 mg Mo) wurden jeweils die wäßrige Phase analysiert (Reduktion im Silberreduktor, Titration mit 0,2 n Ce(SO₄)₂ mit Ferroin als Indikator¹. Bei den Extraktionsversuchen

von W^{VI} (20 mg W) wurde das Wolframation durch Zugabe von 1 g Citronensäure komplex in Lösung gehalten und sodann auf die gewünschte Säurestärke gebracht. Das Wolframat wurde aus der organischen Phase mittels 1 n NaOH rückextrahiert; dieser Extrakt wurde mittels Salpetersäure auf pH 6 gebracht und mit Bleinitratlösung mit Diaminechtscharlach 2 BS — Aminscharlach B als Adsorptionsindikator¹⁹ titriert.

Die zur Herstellung der Analysenlösungen verwendeten Reagentien hatten durchwegs den Reinheitsgrad pro Analyse. Die verwendeten Lösungen wurden wie folgt standardisiert:

Ammoniummolybdatlösung: Gravimetrisch als Bleimolybdat; volumetrisch durch Reduktion im Ag-Reduktor¹ zu Mo^V und Titration mit 0,02 n $Ce(SO_4)_2$ -Lösung.

Natriumwolframatlösung: Gravimetrisch als WO_3 ; volumetrisch durch Titration mit Bleinitratlösung¹⁹.

Bleinitratlösung: Komplexon-III im Überschuß zugesetzt und mit 0,1 n $MgCl_2$ -Lösung (Eriochromschwarz T) zurücktitriert; elektrolytisch.

Ce(IV)-Sulfatlösung: Mit As_2O_3 (OsO_4 als Katalysator) und Ferroin bzw. mit $Na_2C_2O_4$ und Ferroin als Indikator. Die Säurekonzentrationen der auszusüttelnden Lösungen wurden durch Titration kontrolliert.

¹⁹ H. Grubitsch, Nezahat Özbil und K. Kluge, Z. anal. Chem. 166, 114 (1959).

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten k der Extraktion von Molybdat mit organischen Lösungsmitteln aus mineralischen Lösungen verschiedener Konzentration

Säurekonzentration	Diäthyläther		Äthylacetat		Diisopropyläther		Diisopropylketon		Acetylacetone-Chloroform 1:1	
	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3
0,5	0,00	0,00	0,007	0,006	0,003	0,003	0,007	0,007	16,6	18,8
1,0	0,003	0,00	0,016	0,003	0,00	0,006	0,017	0,005	14,9	21,8
2,0	0,015	0,04	0,27	0,06	0,006	0,010	0,02	0,023	17,1	25,2
3,0	0,15	0,05	1,01	0,08	0,009	0,017	0,15	0,040	18,3	21,5
4,0	0,71	0,05	1,75	0,13*	0,04	0,03	0,4	0,05	18,5	17,0
5,0	1,75	0,08	3,23*	---	0,05	0,05	0,7	0,06	11,7	14,8
6,0	2,2	0,10	---	---	0,12	0,08	1,3**	0,09**	4,6	18,8
7,0	2,1	0,09	---	---	0,18	0,09	---	---	2,2	14,9
8,0	2,5	0,09	---	---	0,22	0,09	---	---	---	4,8

* Bei höherer Säurekonzentration Verseifung.

** Bei höheren Säurekonzentrationen Zersetzung unter Verfärbung beider Phasen.

Die Ergebnisse der Versuche mit reinen Molybdatlösungen sind aus den Diagrammen Abb. 1, Abb. 2 und der Tab. 1 ersichtlich. Die Säurekonzentrationen beziehen sich auf die wäßrigen Lösungen vor dem Ausschütteln. Die Extraktionsmittel kamen in reinem Zustand (nicht säuregesättigt) zur Anwendung. Der stöchiometrische Verteilungskoeffizient

$$k = \frac{C_o}{C_w} \text{ steht mit der extrahierten Menge } E \text{ (in \%)} \text{ nach}$$

$$k = \frac{100 V_w/V_o}{100 - E} \text{ in Beziehung, wobei } E = 100 \frac{G_o}{G_o + G_w} = 100 \frac{V_o C_o}{V_o C_o + V_w C_w}$$

ist. In diesen Formeln bedeuten V die Volumina, C die analytisch bestimmten Konzentrationen (mit den Indices w wäßrige, o organische Phase; G die Gewichtsmengen ($= V \cdot C$), daher ist $G_w + G_o$ die ursprünglich vorhandene Menge des zu extrahierenden Stoffes.

Es wurde festgestellt, daß *Diäthyläther* das Wolframation in Gegenwart von Citronensäure aus über 3 n salpetersauren Lösungen in Spuren extrahiert. Aus Salzsäure- und Perchlorsäure-Lösungen (0,5—8 n HCl bzw. 0,5—4 n HClO₄) war das Wolframation in Gegenwart von Citronensäure nicht extrahierbar.

Bei einer Schütteldauer von 5 Min. konnte aus 6 n HCl-Lösung 65%, aus 8 n HCl 71% des Molybdations (20/20 ml) entsprechend einem Verteilungskoeffizienten von 2,2 bzw. 2,5 ausgeschüttelt werden. Die vorliegenden Ergebnisse sind mit jenen von *Swift*⁹ und *Yamamoto*¹⁰ nicht vergleichbar, da diese mit Molybdat—Wolfram—Phosphorsäure-Lösungen arbeiteten, während es sich hier um reine Molybdat-Lösungen handelt. *Äthylacetat* extrahiert das Wolframation nicht aus salz-, salpeter- oder perchlorsaurer Lösung. Die Verwendung höherer Säurekonzentrationen verbietet sich infolge der rasch eintretenden Verseifung. Auch *Diisopropyläther* extrahiert Wolframation nicht aus salz-, salpeter- oder perchlorsaurer Lösung.

Jedoch ist die Extraktion des Molybdations auch bei hohen Säurekonzentrationen so gering, daß keine einfache Extraktionstrennung durch Ausschütteln möglich erscheint. Das gleiche gilt für *Diisopropylketon*. *Acetylaceton-Chloroform* (1:1) extrahiert Wolframation ebenfalls nicht aus salz-, salpeter- oder perchlorsaurer Lösung.

Die Extraktion des Molybdations ist, wie aus Abb. 2 hervorgeht, sowohl aus salz-, salpeter- als auch aus perchlorsaurer Lösung, bereits bei niederen Säurekonzentrationen beginnend, sehr beträchtlich. In 0,5 n HCl werden 2—100 mg Molybdän als Molybdat aus 20 ml Lösung bei 5 min. Extraktion mit 20 ml Acetylaceton-Chloroform (1:1) mit einer Ausbeute von $95,0 \pm 0,2\%$ (mittlerer Fehler des Mittelwertes von 10 Bestimmungen) extrahiert.

Extraktionsversuche mit Molybdat- und Wolframatation enthaltenden Lösungen zeigten geringere Ausbeuten. Die Molybdatbestimmungen wurden aus der organischen Phase vorgenommen. Das Lösungsmittel wurde

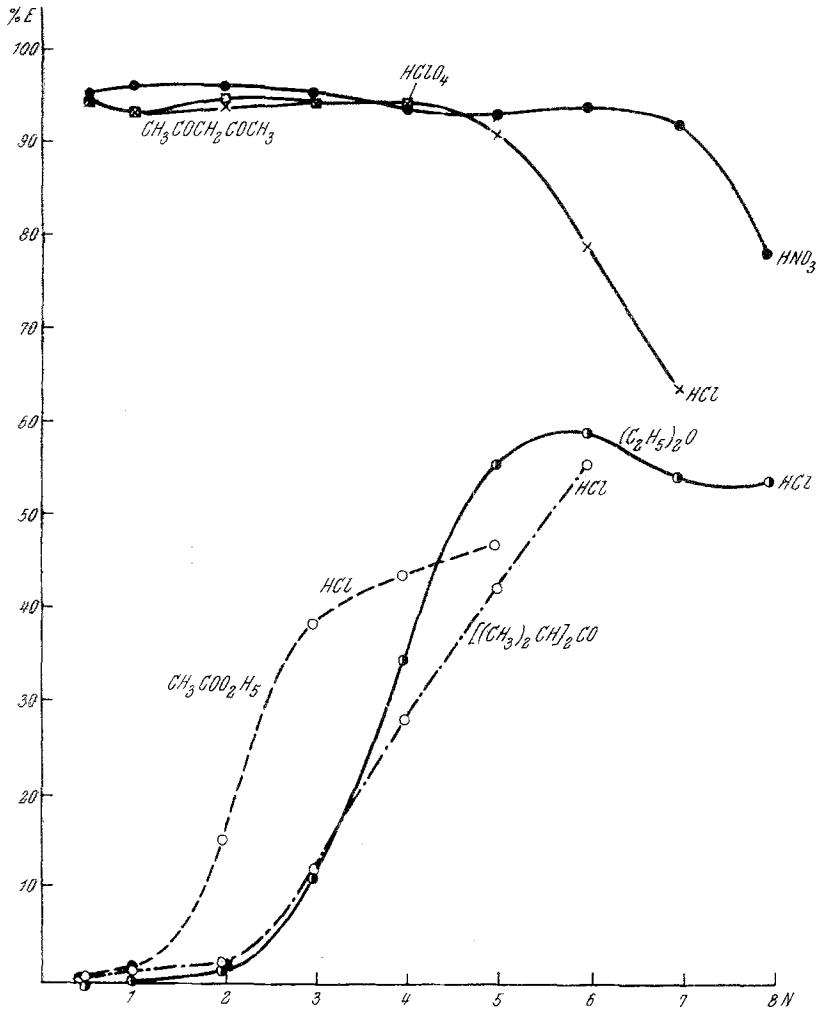


Abb. 2. Extraktion von Molybdaten. 20 mg Mo^{VI}. Schütteldauer 5 Min. $V_0 \sim V_w \sim 20 \pm 3$ ml; $V_0 + V_w = 40$ ml

abdestilliert, der Rückstand mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd eingedampft, mit Salzsäure aufgenommen und das Molybdat titrimetrisch¹ bestimmt. Bei einer einmaligen Extraktion sind die Ergebnisse infolge der komplexierenden Wirkung der Citronensäure wesentlich ungünstiger, wie aus Tab. 2 hervorgeht:

Tabelle 2. Extraktion aus 0,5n salzsaurer Lösung mit Acetylaceton— CHCl_3 (1:1) $V_0 = V_w = 20$ ml, Schütteldauer 5 Min.

mg Mo	mg W	g Citronensäure	% Mo extr.
10	10	1,0	91,5
			89,8
10	20	1,0	89,8
			87,4
10	30	2,0	84,8
			84,8
10	40	2,0	83,8
			83,1
10	50	2,0	85,6
			83,8

Auch bei doppelter Extraktion aus 0,5 n HCl-Lösung waren die Ergebnisse nicht befriedigend. Komplexierung des Wolframat- mit Weinsäure bzw. NaF ergab noch ungünstigere Ergebnisse. Der störende Einfluß der Citronensäure wird in stärker sauren Lösungen (2—3 n HCl) wesentlich verringert, wie Tab. 3 zeigt:

Tabelle 3. Einfluß der Citronensäure (2 g) bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen. Doppelte Extraktion. 20 mg Mo^{VI}. $V_0 = V_w = 20$ ml; Extraktionsdauer je 5 Min.

HCl	% Mo extr.
0,5 n	95,4
	97,0
1,0 n	98,3
	98,7
2,0 n	99,2
	99,8
3,0 n	99,6
	99,6
4,0 n	98,7
	99,6

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurden bei 3maliger Extraktion aus 2 n HCl-Lösungen mit verschiedenen Molybdat- und Wolframatkonzentrationen die in Tab. 3 zusammengefaßten Ergebnisse erzielt. Dabei wurde das Molybdat sowohl aus der nichtwäßrigen Phase, als auch zur größeren Genauigkeit photometrisch aus der wäßrigen Phase nach *Wrangell et al.*²⁰ bestimmt. Um den Einfluß des Wolframat- auszuschalten,

²⁰ *L. I. Wrangell, E. C. Bernam, D. F. Kuemmel und O. Perkins, Anal. Chem.* **27**, 1966 (1955).

wurde die Extinktion bei der Eichung und Bestimmung bei 530 m μ gemessen.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind sehr befriedigend.

Tabelle 4. 3malige Extraktion aus 2n salzsaurer Lösung.
 $V_o = V_w = 20$ ml, Schütteldauer je 5 Min.

mg Mo	mg W	g Citronensäure	% Mo extr.
10	10	0,5	99,92
10	50	2,0	99,72
10	80	2,5	99,56
50	10	0,5	99,94
50	50	2,0	99,86
50	80	2,5	99,77
80	10	0,5	99,88
80	50	2,0	99,81
80	80	2,5	99,82

Da man nach *Jeffery*²¹ Molybdat- und Wolframation mittels der α -Benzoinoxim-Komplexe von allen anderen gewöhnlich vorkommenden Ionen aus saurer Lösung mit Chloroform abtrennen kann, zeichnet sich damit eine einfache Bestimmungsmethode für diese Ionen aus. Die Versuche werden fortgesetzt.

²¹ *P. G. Jeffery*, *Analyst* **81**, 104 (1956).