

Fünfwertige Elemente.

593. Diese Familie umfaßt zwei Gruppen, die Stickstoffgruppe, zu der nur das Wismuth gehört, und die Gruppe des Vanadiums, die aus vier seltenen Elementen besteht: Vanadium, Niobium, Neodidym und Tantal; die Verwandtschaft zwischen diesen beiden Gruppen ist enger als in den vorhergehenden Familien.

Wismuth Bi.

Atomgewicht 206,54.

594. Das Wismuth ist ein verhältnismäßig seltenes Element, das hauptsächlich gediegen vorkommt. Es ist rötlich weiß, brüchig und kristallisiert sehr leicht in prächtigen Rhomboedern. Sein spezifisches Gewicht ist 9,8; bei 264° schmilzt, bei 1600° destilliert es. Die Legierungen von Wismuth, Blei und Zinn sind sehr leicht schmelzbar, bei einigen tritt dies unter 100° ein.

Wismuth verändert sich nicht an der Luft; Salzsäure greift es nicht an, jedoch löst es sich leicht in Salpetersäure.

Wismuth ist ein guter Vertreter der Stickstoffgruppe bei den Metallen und ähnelt außerordentlich dem Antimon. Von seinen Stammverwandten unterscheidet es sich durch die Unlöslichkeit seines Sulfids in Schwefelalkalien und die des Hydroxyds $\text{Bi}(\text{OH})_3$ in Basen (vg. 366 und 368). Es bildet zwei Arten von Verbindungen BiR_3 und BiR_5 . In den ersten verhält es sich wie ein Metall, in den zweiten, die viel weniger zahlreich und wichtig sind, wie ein Metalloid.

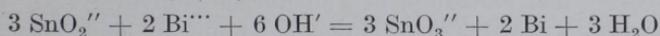
Die Wismuthsalze werden von Wasser hydrolysiert unter Bildung unlöslicher basischer Salze, die sich von einem einwertigen Ion $\text{O}=\text{Bi}$, dem Bismuthyl ableiten. Die Reaktion wird durch die H^+ -Ionen verhindert, und Wismuthsalze lösen sich unverändert in verdünnten Säuren.

Wismuthoxyd Bi_2O_3 entsteht durch Glühen des Nitrates. Es ist ein gelbes, schmelzbares Pulver, das äußerlich PbO gleicht. Seine Bildungswärme beträgt nur 19900 Kalorien, daher läßt es sich leicht durch Kohle reduzieren. Das Hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ fällt bei Zusatz von Soda zu einem Wismuthsalz gelatinös aus, im Überschuß des Reagens ist es unlöslich.

Wismuthchlorid BiCl_3 ist die einzige bekannte Verbindung des Chlors mit dem Wismuth. Es entsteht durch direkte Vereinigung, ist weiß, kristallinisch, schmilzt bei 225° und siedet bei 447° . Mit wenig Wasser bildet es ein Hydrat $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das viel Wasser unter Bildung eines Oxydchlorids BiOCl zersetzt (vgl. SbCl_3).

Das wichtigste Wismuthsalz ist das Nitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, das durch Auflösung des Metalles in verdünnter Salpetersäure hergestellt wird. Aus der Lösung kristallisiert es in großen triklinen Prismen, die Wasser unter Bildung eines basischen Salzes zersetzt. $\text{O}=\text{Bi}-\text{NO}_3$, basisches Wismuthnitrat, Bismuthum subnitricum, Magisterium Bismuthi. Dieses basische Salz ist ein weißes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, das in der Medizin verwendet wird.

Die Elektroaffinität des Bi''' -Ions ist wenig ausgesprochen; es läßt sich leicht zu Metall reduzieren, namentlich durch die alkalischen Lösungen von Zinnhydroxydul.



Abkömmlinge des fünfwertigen Wismuths. Läßt man Chlor auf Wismuthoxyd, das in Kalilauge suspendiert ist, einwirken, so entsteht saures Kaliummetabismuthat KHBi_2O_6 , ein braunroter Niederschlag, den verdünnte Salpetersäure unter Bildung von Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 zersetzt. Dies ist gleichfalls rotbraun und unlöslich in Säuren. Die Wismuthsäure ist unbekannt.

Das Oxyd Bi_2O_5 zeigt übrigens in nur geringem Grade die Eigenschaften eines Anhydrids. Kochen mit Kali setzt es langsam zu sauren Metabismuthat um.

Eigenschaften des Bi''' -Ions. Wismuthsalze sind nur in saurer Lösung beständig; das Hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ wird durch Kali oder Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag ist im Überschuß des Reagens unlöslich. H_2S fällt Schwefelwismuth Bi_2S_3 , das in Alkalisulfiden unlöslich ist. Lösliche Chromate fallen $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$, unlöslich in Kali (Unterschied von PbCrO_4). Mit $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}$ behandelt, geben die Wismuthsalze einen schwarzen Niederschlag von metallischem Wismuth.

Man wiegt das Wismuth als Oxyd; 100 Teile Bi_2O_3 entsprechen 89,74 Teilen Wismuth.

Gruppe des Vanadiums.

595. Die Elemente dieser Familie besitzen einen deutlicheren metallischen Charakter als die richtigen Glieder der Stickstoffgruppe, aber in den Verbindungen des Typus MR^V verhalten sie sich doch wie ein Metalloid. In den niedrigeren Oxydationsstufen sind es wahre Metalle, und das zweiwertige Ion des Vanadiums ist sogar metallischer als der Wasserstoff. Ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff ist erheblich, und ihre Oxyde können nur durch die kräftigsten Reduktionsmittel bei sehr hohen Temperaturen völlig reduziert werden. Die Affinität zum Sauerstoff nimmt vom Vanadium zum Tantal ab. In physi-

kalischer Hinsicht unterscheiden sie sich von den Gliedern der Stickstoffgruppe durch ihre schwierige Schmelzbarkeit. Tantal ist eines der schwierigst schmelzbaren bekannten Elemente.

Vanadin V.

Atomgewicht 50,7.

596. Vanadium ist ein sehr verbreitetes Element, kommt jedoch fast stets nur in Spuren vor. Man findet es vor allem in zahlreichen Eisenerzen, und die Schlacken mancher Hütten (Creuzot) sind reich genug daran, um industriell auf das Metall verarbeitet zu werden. Auch im Ackerboden kommt es vor, und manche Pflanzen (Zuckerrüben) nehmen es gerne auf. Man kann es aus der Pechblende darstellen; das richtige Vanadiummineral ist jedoch der Vanadinit $Pb_2(VO_4)Cl$. Es gibt verschiedene Aufschließmethoden dieses Minerals; alle bezwecken, das Vanadium in Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 überzuführen. Nach der einen löst man den Vanadinit in Salpetersäure auf, macht mit NH_3 alkalisch, dann fällt man Blei mit H_2S ; Vanadium bleibt als Ammoniumsulfovanadat gelöst. Das Sulfosalz wird durch eine Säure zersetzt, Vanadiumsulfid fällt aus. Es wird mit KNO_3 geschmolzen und in leicht wasserlösliches Kaliumvanadat verwandelt. Der Lösung wird NH_4Cl zugesetzt, das schwer lösliche Ammoniummetavanadat $(NH_4)_3V_3O_9$ kristallisiert aus. An der Luft geglüht, gibt es Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 . Durch dessen Reduktion mit „Mischmetall“ stellt man Vanadiummetall her (vgl. 575). Will man das Metall geschmolzen erhalten, so muß der Ofen von außen mit Thermit geheizt werden. Es ist ein weißes Metall von deutlich kristallinischer Struktur, härter als der Quarz und ziemlich brüchig. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch (1680° ?), das spezifische Gewicht beträgt 5,5. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In der Wärme verbrennt es und geht in Vanadinsäureanhydrid über. Zum Sauerstoff besitzt es große Affinität und die Reduktion der niederen Oxyde ist außerordentlich schwierig. Mit Stickstoff verbindet es sich leicht. Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es leicht an. Die Legierungen von Eisen und Vanadium besitzen große technische Bedeutung (vgl. Eisen).

597. Die Verbindungsarten des Vanadiums sind zahlreich; wie der Stickstoff erweist sich das Vanadium als zwei-, drei-, vier- oder fünfwertig.

Die Vanadinoxydulsalze entstammen einem violetten Ion V^{II} , dessen reduzierende Eigenschaften besonders stark sind. Es ist bestrebt, in das dreiwertige V^{III} -Ion überzugehen. Wasser zersetzt es unter Wasserstoffentwicklung und bindet fast augenblicklich den Luft-sauerstoff.

Das Vanadinoxydul VO stellt man durch Reduktion von Vanadylchlorid $VOCl_2$ mit Wasserstoff dar. Es ist ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, das die Elektrizität leitet, und das früher als das Vanadiummetall angesehen wurde, jedoch ein freies Radikal ist, das Vanadyl.

Das Vanadinchlorür VCl_2 entsteht durch Reduktion von VCl_4 mit Wasserstoff. Es ist in Wasser löslich, zersetzt es aber unter Bildung von Vanadinchlorid.

Das Oxydulsulfat ist ein Vitriol.

Vanadinoxydsalze. Das dreiwertige Vanadinion ist grün und weist Ähnlichkeiten mit den anderen dreiwertigen Ionen (Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++}) auf. Wie diese bildet es Alaune, und seine Salze unterliegen einer tiefergehenden Hydrolyse; doch nähert es sich mehr dem Fe^{+++} als dem Cr^{+++} und Al^{+++} , denn sein Hydroxyd ist in Basen nicht löslich. Von den dreiwertigen Ionen unterscheidet es sich durch seine deutlich reduzierenden Eigenschaften; es strebt danach, vierwertig zu werden. Die Vanadinsalze reduzieren das Silberion. Man erhält Vanadinsalze durch kathodische Reduktion des Vanadinsäureanhydrids in saurer Lösung oder durch Auflösen von Vanadinoxyd.

Vanadinoxyd V_2O_3 stellt man durch Reduktion von Vanadinsäureanhydrid mit Wasserstoff bei hoher Temperatur dar. Es ist eine kristallinische Substanz, die an der Luft in V_2O_4 übergeht. Im Stickstoffstrom erhitzt, gibt sie unter Sauerstoffabgabe VN, Vanadinitrid. Dieser ungewöhnliche Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff beweist, wie beträchtlich die Affinität zum Stickstoff sein muß.

Das Vanadintrichlorid entsteht durch Zersetzung des Tetrachlorids $VCl_4 = VCl_3 + \frac{1}{2} Cl_2$. Es ist zerfließlich, die Lösung ist stark sauer, die Farbe ist braun, nicht grün. Diese Farbe rührt von der Hydrolyse und der Bildung des kolloidalen braunen $V(OH)_3$ her.

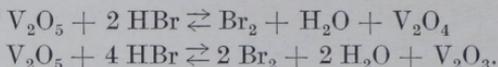
Das Tetrachlorid VCl_4 entsteht durch direkte Vereinigung, ist flüssig und siedet bei 154° . Selbst bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert es in Trichlorid und Chlor. Wasser zersetzt es augenblicklich unter Bildung von Vanadylchlorid. Das vierwertige Vanadin bildet keine Ionen, denn V^{++++} kann in Gegenwart von Wasser nicht bestehen. Es wird von ihm augenblicklich unter Entstehung eines zweiwertigen Metallions VO^{++} hydrolysiert, des Vanadyls, eines metallischen Radikals, von dem sich alle Salze des vierwertigen Vanadiums ableiten. Das Ion Vanadyl ist blau. Das Oxyd des Vanadyls $VO = O$ stellt man durch Reduktion von Vanadinsäureanhydrid mit Schwefligsäureanhydrid dar. Das entsprechende Hydroxyd $O = V(OH)_2$ besitzt gleichzeitig die Eigenschaften einer schwachen Säure und Base. Mit Basen bildet es Salze, die Vanadite, und ebenso mit Säuren Vanadylsalze. Die Vanadylsalze sind nicht bestrebt sich zu oxydieren.

Das Chlorid des Vanadyls $VOCl_2$ aus $VCl_4 + H_2O$ ist fest, kristallinisch und bildet mehrere Hydrate. Viel Wasser hydrolysiert es vollständig.

Abkömmlinge des fünfwertigen Vanadiums: Die Verbindungen dieser Art sind die einzigen wichtigen Verbindungen des Vanadiums, das sich darin wie ein Metalloid dem Phosphor analog verhält.

Das Vanadiumpentoxyd oder Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 ist eine kristallinische orangefarbene Substanz, die bei Rotglut schmilzt und in

Wasser unlöslich ist. Sie läßt sich leicht zu V_2O_4 oder V_2O_3 reduzieren und verhält sich daher wie ein Oxydationsmittel



Die Halogenwasserstoffsäuren mit Ausnahme von HFl werden oxydiert. Die Reaktion ist reversibel. Ebenso reduzieren Schwefligsäureanhydrid, Alkohol, phosphorige Säure. Die Reduktionen gehen fast augenblicklich vor sich. Andererseits führen kräftige Oxydationsmittel, wie Chlorsäure, die Vanadylverbindungen sofort in das Anhydrid oder Vanadinsäure über. Daraus geht hervor, daß Vanadinsäureanhydrid und seine Salze außerordentlich wirksame Katalysatoren für Oxydationsvorgänge sind. Sie geben Sauerstoff an die reduzierenden Stoffe ab und gehen sofort wieder in die höchste Stufe über, indem ihr Reduktionsprodukt einen energischem, aber langsam wirkenden Oxydationsmittel Sauerstoff entreibt. Man macht von dieser Eigenschaft in der Färberei Gebrauch, um Anilin vermittelt Kaliumchlorats zu oxydieren.

Die Ortho-, Meta- und Pyrovanadinsäuren kennt man nur in ihren Salzen. Macht man sie frei, so unterliegen sie sogar in wässriger Lösung einer teilweisen Wasserabspaltung und gehen in Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17} = 6 H_3VO_4 - 7 H_2O$ über, die selbst in konzentrierter Lösung unter Bildung von Vanadinsäureanhydrid zerfällt.

Die Vanadate stellt man durch Einwirkung von Vanadinsäureanhydrid auf Basen oder Karbonate dar. Es kommen viele verschiedene Arten der allgemeinen Formel M_2O, nV_2O_5 vor. Die Ortho- und Pyrovanadate hydrolysieren sich stark unter Bildung der freien Basen und Meta- oder selbst Hexavanadaten.

Das wichtigste Vanadat ist das Ammoniummetavanadat $(NH_4)_3V_3O_9$. Es entsteht durch Zusatz von NH_4Cl zu einer Lösung von Alkalinivanadat. Das wenig lösliche Ammoniummetavanadat fällt aus. Es wird in der Färberei gebraucht.

Die Vanadate scheinen die Oxydationsvorgänge im Inneren des Organismus energisch zu katalysieren und werden in der Medizin verwendet. Sie sind giftig.

Das Vanadiumpentachlorid VCl_5 ist unbekannt, aber man kennt das $POCl_3$ entsprechende Chlorid, das Vanadinoxychlorid $VOCl_3$ (aus $V_2O_3 + Cl_2$). Es ist eine bei 107^0 siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht, und die Wasser unter Bildung von Vanadinsäureanhydrid zersetzt.

Niob Nb.

Atomgewicht 91.

598. Niobium ist ein sehr seltenes Element, das man immer zusammen mit Tantal findet. Das wichtigste Erz beider Elemente ist ein Gemisch von Eisenniobat und -tantalat. Überwiegt das Niobium, so heißt es Kolumbit; ist der Anteil des Tantals größer, so heißt es Tantalit.

Das Niobium ähnelt sehr dem Vanadium; es unterscheidet sich durch seine stärker metallischen Eigenschaften. Das Oxyd Nb_2O_5 ist ein sehr schwaches Säureanhydrid, das sich mit Ammoniak nicht verbindet; es kann auch als Base fungieren.

Tantal Ta.

Atomgewicht 181,4.

599. Tantal wird hauptsächlich aus dem Tantalit dargestellt. Man schmilzt das Erz mit einem Überschuß von saurem Kaliumsulfat und zieht dann die Masse mit Wasser aus. Es bleibt ein unlöslicher Rückstand von Niob- und Tantalsäureanhydrid, den man in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure auflöst. Niob und Tantal bilden Niob- und Tantalfluorwasserstoffsäure $HNbF_6$ und $HTaF_6$, die man durch fraktionierte Kristallisation der Kalisalze trennt. Das Kaliumfluortantalat wird durch konzentrierte Schwefelsäure zerlegt; man bekommt reines Tantalsäureanhydrid, durch dessen Reduktion man Tantalmetall erhält. Das Tantalsäureanhydrid wird mit Kohle zu Dioxyd TaO_2 reduziert, das man auf in seinen Einzelheiten geheim gehaltenem Wege in Tantalmetall überführt. Man weiß nur, daß das Dioxyd zu Stäbchen geformt im Vakuum auf elektrischem Wege sehr hoch erhitzt wird. Es zerfällt dann in Metall und Sauerstoff, und wenn die Tension dieses Gases unter 20 mm gehalten wird, bekommt man reines Tantal. Man kann dieses schmelzen, indem man das Metall als Elektrode bei einem Lichtbogen verwendet. Die Anode schmilzt, die Verunreinigungen verflüchtigen sich. Die Operation muß im luftleeren Raum vorgenommen werden.

Das Tantal ist ein graues sehr schwer schmelzbares Metall vom spezifischen Gewicht 16,5. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 2250° und 2300° . Rein ist es sehr dehnbar, läßt sich walzen und zu sehr feinen Drähten ausziehen, die man jetzt für Glühlampen braucht. Das Tantal hat dadurch in der Elektrotechnik beträchtliche Bedeutung erlangt.

Das Tantal ist ein nur schwach metallisches Element; keine Säure mit Ausnahme von HFl greift es an, diese löst es unter Wasserstoffentwicklung auf; selbst Königswasser ist ohne Einwirkung. Bei hoher Temperatur vereinigt es sich mit fast allen Elementen, daher wird seine Herstellung so schwierig. Namentlich bindet es Wasserstoff, die Verbindung ist noch bei heller Rotglut beständig. Die Affinität zum Sauerstoff ist geringer als die seiner Stammverwandten. Tantalsäureanhydrid zerfällt bei Weißglut in Tantal und Sauerstoff.

Tantal bildet keine Verbindungen der Form TaX_3 ; man kennt ein Dioxyd TaO_2 ; die wichtigsten Verbindungen sind aber die der Form TaX_5 .

Tantalsäureanhydrid Ta_2O_5 ist ein weißes, sehr schweres Pulver. Es löst sich in geschmolzenen Basen zu Tantalaten oft sehr komplexer Zusammensetzung auf, die den Vanadaten entsprechen.

Die Tantalsäure ist eine sehr schwache Säure. Tantalsäureanhydrid ist in Fluorwasserstoffsäure löslich, die es in Fluortantalsäure $HTaF_6$

überführt. Diese konnte zwar nicht aus der Lösung abgeschieden werden, jedoch lassen sich die Salze leicht darstellen. Die Säure ist stärker als die Tantalsäure, ihr Kaliumsalz ist in Wasser wenig löslich (1:200). Es kann ohne Zersetzung auf Rotglut erhitzt werden.

600. Es ist interessant zu beobachten, daß in einer großen Zahl von Säuren 2 Atome Fluor 1 Atom Sauerstoff ersetzen können. Die nachstehende Aufstellung zeigt dies sehr deutlich.

Der Metakieselsäure H_2SiO_3 entspricht die Kieselfluorwasserstoffsäure
 H_2SiF_6

Der Tantalsäure $HTaO_3$ entspricht die Tantalfluorwasserstoffsäure $HTaF_6$

Der Ersatz des Sauerstoffs durch Fluor kann ein teilweiser sein, was besonders bei den Säuren der seltenen Elementen beobachtet wird.

Der Niobsäure $HNbO_3$ entspricht die Oxyniobfluorwasserstoffsäure
 $HNbOF_4$

Der Wolframsäure H_2WO_4 entspricht die Oxywolframfluorwasserstoff-
 säure $H_2WO_2F_4$

Ersatz von Sauerstoff durch Fluor verstärkt wesentlich den Säurecharakter; um sich davon zu überzeugen, braucht man nur Kiesel- und Kieselfluorwasserstoffsäure zu vergleichen.