

## Sechswertige Metalle.

601. Diese Metalle sind das Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, die die zweite Familie in der siebenten Gruppe des periodischen Systems bilden. Es sind harte, sehr schwer schmelzbare Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff beträchtlich ist. Ihre Wertigkeit ist wechselnd, sie bilden wenigstens drei Verbindungsarten  $MR_2$ ,  $MR_3$  und  $MR_6$ . Die Mannigfaltigkeit der Arten ist um so größer, je höher ihr Atomgewicht ist.

Das leichteste Element der Gruppe, das Chrom (Atomgewicht 52), ist auch das stärkste positive; die anderen, vor allem das Molybdän und Wolfram, verhalten sich in ihren Verbindungen mehr wie Metalloide.

Die Elemente bilden Anhydride der Form  $MO_3$ , die sich mit den Metalloxyden zu Salzen verbinden und sich von der Säure  $H_2MO_4$  oder unvollkommenen Anhydriden dieser Säuren ableiten. Alle diese Verbindungen sind vollständig analog den entsprechenden Schwefelverbindungen  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$  und  $M_2SO_4$ .

### Chrom Cr.

Atomgewicht 51,74.

602. Das Chrom kommt als Chromeisenstein  $FeCr_2O_4$ , seltener als Bleichromat (Rotbleierz) vor. Man stellt es durch Reduktion von Chromoxyd her, entweder durch Aluminium mittels des Goldschmidt-Verfahrens oder durch Kohle im elektrischen Ofen nach dem Moissan-Verfahren.

Im letzten Falle enthält man ein kohlenstoffhaltiges Metall, beidemal entsteht das Metall in geschmolzener Form.

Das Chrom ist ein silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 6,3, im reinen Zustand verhältnismäßig dehnbar. Enthält es Kohlenstoff, so ist es außerordentlich hart und ritzt Glas und Stahl. Bei  $1489^{\circ}$  schmilzt es. In der Metallurgie spielt es eine wichtige Rolle, die Legierungen von Chrom und Eisen, die Ferrochrome, dienen zur Herstellung von Stahlsorten. Sie entstehen bei der Reduktion von Chromeisenstein im elektrischen Ofen.

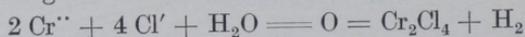
Das Chrom weist je nach den Verfahren, die zu seiner Herstellung gedient haben, verschiedene chemische Eigenschaften auf. In

fein verteiltem, amorphen Zustande ist es außerordentlich wirksam, entzündet sich an der Luft und wird von allen Säuren heftig angegriffen. In dichtem Zustand widersteht es der Einwirkung der Salpetersäure und wird von Schwefelsäure nur in der Wärme angegriffen, dagegen löst Salzsäure es leicht auf. Seine Affinität zum Sauerstoff ist sehr groß, trotzdem ist das Gas bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einfluß. Bei Weißglut entzündet sich Chrom in reinem Sauerstoff.

Es ist eines der Metalle, das am deutlichsten die Erscheinung der Passivität aufweist, nicht nur der Salpetersäure (vgl. 293), sondern auch der Salzsäure gegenüber. Ist es lange genug der Luft ausgesetzt, dann ist es bereits passiv. Längeres Verweilen unter Säuren bringt die Passivität zum Verschwinden, die wahrscheinlich durch die Bildung einer oberflächlichen Schicht von Chromoxyd verursacht wird. Ist das Chrom nicht rein, so geht die Auflösung in Salzsäure rhythmisch vor sich, d. h. die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt erst zu, erreicht ein Maximum und fällt dann allmählich bis auf Null. Das Metall wird dann passiv, jedoch ist diese Passivität nur zeitweilig, und nach kürzerer oder längerer Zeit beginnt die Auflösung des Chroms mit denselben Änderungen der Geschwindigkeit.

Das Chrom bildet drei Hauptreihen von Verbindungen, die sich vom CrO (Chromoxydul), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chromoxyd) und CrO<sub>3</sub> (Chromsäureanhydrid) ableiten. In der letzten Verbindungsart spielt das Chrom die Rolle eines Metalloids analog dem Schwefel.

603. Chromoxydulverbindungen erhält man, indem man Chrom in den entsprechenden Säuren auflöst oder Chromoxydverbindungen mit Zink reduziert, was aber unter Ausschluß der Luft geschehen muß. Die Chromoxydulsalze sind blau und besitzen außerordentlich reduzierende Eigenschaften. Chromion Cr<sup>2+</sup> besitzt ein derartiges Bestreben, in den Chromizustand Cr<sup>3+</sup> überzugehen, daß die Lösungen von Chromoxydulsalzen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von basischen Chromisalzen langsam Wasser zersetzen.



Die Lösungen absorbieren den Sauerstoff so schnell, daß sie dazu dienen können, aus einem Gemisch die letzten Gasspuren zu entfernen.

Wasserfreies Chromchlorür CrCl<sub>2</sub>, das durch Auflösen von Chrom in gasförmiger Salzsäure entsteht, ist weiß; es liefert eine blaue Lösung. Behandelt man die Lösung eines Chromoxydulsalzes mit Natriumazetat, so erhält man einen roten Niederschlag von Chromoazetat, das einzige Salz, das man mit Luft in Berührung bringen darf. Man bewahrt es feucht auf; durch Zersetzung mit starken Säuren dient es zur Darstellung von Lösungen der anderen Chromoxydulsalze.

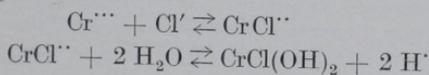
Chromoxydul ist unbekannt; das Hydroxyd Cr(OH)<sub>2</sub> ist ein gelber Niederschlag, der Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

604. Die Chromverbindungen leiten sich von einem dreiwertigen Cr<sup>3+</sup> ab und sind häufig mit den entsprechenden Aluminium-

verbindungen isomorph. Chromoxyd ist grün, die wasserfreien Verbindungen jedoch rosa. Sie lösen sich in kaltem Wasser unter Bildung violetter Hydratsalze auf. Das Chromium ist also violett.

Wie Aluminiumhydroxyd ist Chromhydroxyd eine sehr schwache Base; daher sind die Chromoxydsalze in Lösung stark hydrolysiert, besonders wenn sie einer schwachen Säure entstammen, und besitzen eine deutlich saure Reaktion. Die Lösungen der Chromoxydsalze weisen eine besondere Eigentümlichkeit auf. Erhitzt man sie über 50°, so werden sie grün und setzen bei dem Abkühlen keine Kristalle mehr ab. Dampft man sie zum Trocknen ein, so erhält man gleichfalls keine Kristalle, sondern eine gummiartige grüne Masse. Nach längerer oder kürzerer Zeit (manchmal sind dazu einige Monate nötig) geht die grüne Modifikation in die violette, kristallisierbare Form über. Lange glaubte man, daß es sich um eine einfache Hydrolyse unter Bildung basischer Salze und Säuren handelte; die Erscheinung ist jedoch verwickelter.

Es bilden sich positive, komplexe Ionen, die durch Verbindung des Chromiums mit mehreren negativen Ionen des salzbildenden Restes entstehen. Diese komplexen Ionen  $\text{CrX}^{\cdot\cdot}$  oder  $\text{CrX}_2^{\cdot}$  bilden grüne, gleichfalls hydrolysierbare Salze:



Erhitzt man eine Lösung von Chromchlorid, so beobachtet man, daß das Silberion nicht mehr als  $\frac{2}{3}$  des Chlors ausfällt; das eine der drei Chloratome ist also nicht mehr im Ionenzustand vorhanden. Allmählich und in der Kälte geht die umgekehrte Reaktion vor sich, die drei Chloratome gehen wieder in Ionen über. Dann enthält die Lösung nur noch das Ion  $\text{Cr}^{\cdot\cdot}$ , das Chromisalz kann auskristallisieren.

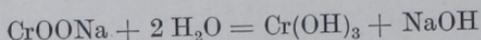
Das Chromium bildet dank seiner geringen Elektroaffinität leicht komplexe Ionen.

Chromoxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kommt wie das Aluminiumoxyd (vgl. 564) in mehreren Modifikationen vor, die sich untereinander durch Farbe, Zustand (amorph oder kristallinisch) und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren unterscheiden. Das dichte, bei hoher Temperatur dargestellte Chromoxyd wird von Säuren nicht angegriffen. Das kristallisierte Oxyd ist isomorph mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es ist schön tiefgrün gefärbt; die amorphen Modifikationen gewöhnlich schmutzig graugrün. Man stellt Chromoxyd durch Reduktion oder Zersetzung des Chromsäureanhydrids  $\text{CrO}_3$  oder durch Glühen des Hydroxyds  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dar. Erhitzt man Ammoniumbichromat, so erhält man ein sehr voluminöses, leichtes, poröses Oxyd, das Gase auf der Oberfläche wie Platinschwamm verdichtet und als Kontaksubstanz verwendet werden kann, um die Verbindungen zwischen Gasen zu begünstigen.

Chromoxyd löst sich in geschmolzenen Silikaten auf und färbt sie grün.

Chromhydroxyd  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ist ein gelatinöser, grüner Niederschlag, der durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Chromoxydsalz

entsteht, wobei ein Überschuß der Base zu vermeiden ist. Wie Aluminiumhydroxyd ist es eine schwache Base, kann sich aber auch wie eine Säure verhalten. Es löst sich in Ätznatron unter Bildung einer metallischen Verbindung  $\text{CrO—ONa}$ , des Natriumchromits, eines Salzes des unvollständigen Anhydrids  $\text{CrO—OH}$ . Jedoch ist die saure Funktion des Chromhydroxyds oder seiner Anhydride weniger deutlich als die des Aluminiumhydroxyds, und die Chromite hydrolysieren sich vollständig unter Rückbildung des Chromhydroxyds, das ausfällt:



Die Hydrolyse geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei  $100^\circ$  fast augenblicklich vor sich.

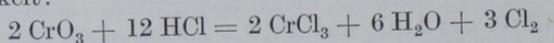
Das Chromhydroxyd kann auch eine kolloidale Lösung bilden; diese Modifikation besteht in den Lösungen der Chromisalze und vor allem der Salze schwacher Säuren ( $\text{CrFl}_3$ ). Wie  $\text{Al(OH)}_3$  bildet Chromhydroxyd Lacke mit den Farbstoffen, einige Chromsalze dienen als Beizen.

Man kennt mehrere Abkömmlinge des  $\text{Cr(OH)}_3$ , die durch teilweise Wasserabspaltung entstehen; das prachtvoll grüne Hydroxyd  $(\text{OH})_2\text{Cr—O—Cr(OH)}_2$  dient als Farbe (Guignets Grün);  $\text{Fe(CrO}_2)_2$ , das Eisenderivat des Hydroxyds  $\text{O = CrOH}$  ist der den Spinellen analoge Chromeisenstein.

Chromfluorid  $\text{CrFl}_3$  wird industriell hergestellt und dient als Beize.

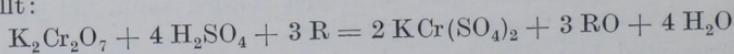
Chromchlorid  $\text{CrCl}_3$  wird in Form wasserfreier kristallinischer Schüppchen von rosa Farbe erhalten, wenn man eine Mischung von Chromoxyd und Kohle oder metallisches Chrom in einer Chloratmosphäre erhitzt. Seine Dampfdichte ist 79 ( $\text{H} = 1$ ) und entspricht der Formel  $\text{CrCl}_3$ . In reinem Wasser löst es sich nicht auf, jedoch geht die Auflösung in Gegenwart einer Spur von Chromoxydulsalz sehr schnell vor sich.

Das Hydratsalz  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird dargestellt, indem man Chromsäureanhydrid oder ein Bichromat in Salzsäure auflöst, wobei sich Chlor entwickelt:



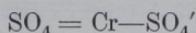
Man braucht Lösungen von Chromchlorid zum Gerben der Häute.

Chromisulfat  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  ist ein violettes Salz, das Alaune bilden kann. Der Alaun  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  wird durch Reduktion von Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure dargestellt:



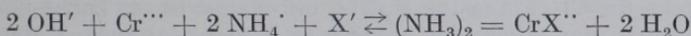
Er kristallisiert in großen, tiefblauen Oktaedern und wird in der Gerberei und Färberei verwendet. Auf  $110^\circ$  erhitzt, verwandelt er sich in ein wasserlösliches Salz  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , dessen Lösung jedoch keine Eigenschaft des Chromions oder des Ions  $\text{SO}_4''$  aufweist.

Es hat sich ein komplexes negatives grünes Ion gebildet,

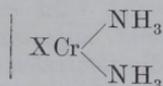


von dem man verschiedene Salze und sogar die entsprechende Säure hergestellt hat:  $\text{H}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ , die man durch Erhitzen von Chromisulfat mit einem Molekül Schwefelsäure erhalten kann. Andere ähnliche, jedoch kompliziertere Säuren erhält man durch Erhitzen des Sulfats mit 2—6 Molekülen Schwefelsäure. Ihre allgemeine Formel ist  $\text{H}_{2n}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{n+3}$ . Allmählich zerfallen sie in Chromionen,  $\text{SO}_4''$ -Ionen und H-Ionen. Alle ihre Salze sind in Wasser unlöslich.

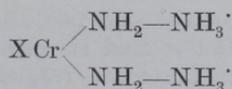
Chromhydroxyd löst sich in Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsalzen auf. Es entsteht ein komplexes Ion, in dem der salzbildende Rest des Ammoniumsalzes an das Chrom gebunden ist, wobei dieses gleichzeitig den Wasserstoff des Ammoniums durch seine anderen Valenzen ersetzt.



In Wirklichkeit ist der Vorgang oft noch komplizierter. Das Ammonium selbst ersetzt ein oder mehrere Male den Wasserstoff des Ions



und das komplexe Ion gestaltet sich folgendermaßen



Die so entstehenden komplexen Ionen besitzen also die allgemeine Formel  $\text{XCr}(\text{NH}_3)_n$ , ihre Salze die Formel  $\text{X}_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_n$ . Von den drei Radikalen X sind jedoch nur zwei, bisweilen nur eines ionisierbar. Nach dem Wert von n wechselt die Farbe der Salze. Man kennt eine ganze Reihe von Verbindungen des Chromammoniums.

Wir werden etwas Ähnliches beim Studium der Kobaltammoniumverbindungen kennen lernen.

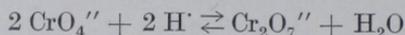
**605.** Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  konnte nicht isoliert werden, doch kennt man ihr Anhydrid, ihre Salze und ihr Säurechlorid. Die Chromate sind mit den Sulfaten isomorph.

Chromsäureanhydrid  $\text{CrO}_3$  stellt man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumbichromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dar. Man verwendet einen großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure, in der Chromsäureanhydrid wenig löslich ist. So erhält man schöne, zerfließliche, purpurrote Nadeln, die gegen  $200^\circ$  schmelzen und sich bei  $250^\circ$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$  zersetzen. Chromsäureanhydrid ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und zerstört die meisten organischen Stoffe. Läßt man einen Tropfen Alkohol auf trockenes Chromsäureanhydrid fallen,

so entzündet er sich. Bei den Oxydationsvorgängen verlieren 2 Moleküle Chromsäureanhydrid 3 Atome Sauerstoff

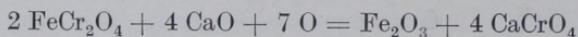


Chromsäureanhydrid ist in Wasser sehr löslich. Die orangerote Lösung verhält sich, als ob sie in der Hauptsache aus Dichromsäure bestünde. Die Umsetzung, die augenblicklich Pyroschwefelsäure und ihre Salze in Schwefelsäure oder saure Sulfate verwandelt und das Bestehen des Ions  $\text{S}_2\text{O}_7''$  (vgl. 244) unmöglich macht, tritt für die Dichromsäure nicht ein. Im Gegenteil wird das Ion  $\text{CrO}_4''$  augenblicklich durch das H'-Ion unter Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ionen reduziert.



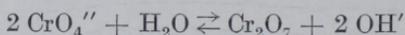
Die Reaktion ist reversibel, der Anteil an  $\text{CrO}_4''$ -Ionen jedoch immer gering, obwohl man sie nachweisen kann.

Wenn die Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  unbekannt ist, so kennt man doch ihre Salze. Man stellt das neutrale Kaliumchromat durch Erhitzen von Chromeisenstein mit Kalk an der Luft dar.



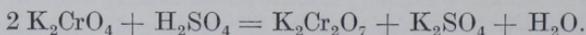
Das lösliche Calciumchromat wird in Wasser aufgenommen und der Lösung ein Alkalikarbonat zugesetzt, das kohlen-sauren Kalk ausfällt. So gewinnt man die neutralen Chromate des Kaliums und Natrium, die im Wasser sehr löslich und deshalb schwer zu reinigen sind.

Die neutralen Chromate sind fast alle in festem Zustand gelb, chromsaures Silber rot. Gelöst sind sie gelb (Farbe des Ions  $\text{CrO}_4''$ ). Die Lösungen der löslichen Chromate reagieren infolge der Hydrolyse des Ions  $\text{CrO}_4''$  durch die H'-Ionen des Wassers alkalisch.



Die neutralen Chromate des Baryums, Bleis und Silbers sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, da Chromsäure eine schwache Säure ist. Bleichromat dient als Farbe (Chromgelb).

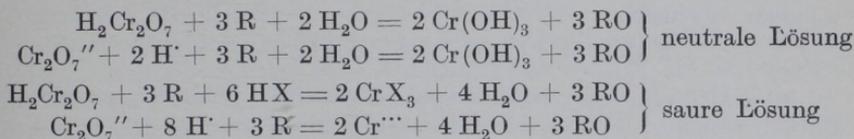
606. Behandelt man die neutralen Kalium- oder Natriumchromate mit einem halben Molekül Schwefelsäure, so führt man sie in Bichromate über:



Kaliumbichromat ist recht wenig löslich und kann leicht durch Kristallisation gereinigt werden. Es kristallisiert in großen, orange-farbenen Prismen. Es ist die wichtigste Chromverbindung. Natriumbichromat ist sehr löslich und hygroskopisch, daher auch schwieriger zu reinigen. Beide Salze werden industriell in großen Mengen hergestellt und dienen als Oxydationsmittel.

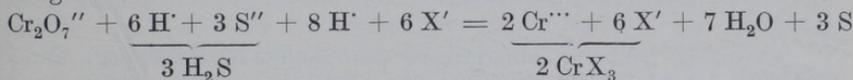
Dichromsäure (Chromsäure der technischen Sprache) oder, was auf dasselbe herauskommt, ein Gemisch von Schwefelsäure und Dichromat bildet in der Tat eines der energischsten Oxydationsmittel,

die man besitzt. Es gibt drei Sauerstoffatome an reduzierende Stoffe ab und geht in Chromhydroxyd über. Ist Säure zugegen, so löst dieses sich zu einem Chromisalz auf.



Gewöhnlich arbeitet man in stark saurer Lösung.

Chromsäure oxydiert Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung:



Die Bichromate sind löslich. Behandelt man jedoch eine Lösung von Bichromat mit einem löslichen Baryumsalz, so erhält man einen Niederschlag von neutralem Baryumchromat, was beweist, daß die Lösung  $\text{CrO}_4''$ -Ionen enthält.

607. Behandelt man Gelatine mit einer Lösung von Bichromat, so wird sie nach der Belichtung wasserunlöslich.

Die Belichtung verursacht eine Reduktion des Bichromats durch die Gelatine, wobei sich Chromoxyd bildet; dieses verbindet sich mit der Gelatine, indem es sie gerbt. Diese Eigenschaft wird in der Photographie verwendet.

608. Die Bichromate sind Verbindungen von einem Molekül Chromsäureanhydrid mit neutralen Chromaten:  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$ . Man kennt Salze, die sich von noch komplexeren Säuren ableiten, die der Trischwefelsäure analog sind (vgl. 244).

Das Chlorid der Chromsäure oder Chromylechlorid  $\text{Cl}_2\text{CrO}_2$  wird durch Destillation eines Gemisches von Natriumchlorid und Kaliumbichromat mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Es ist eine rote, bei  $117^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser leicht zersetzt wird. In der organischen Chemie wird es als Oxydationsmittel verwendet.

Das Chlorid  $\text{ClCrO}_3\text{H}$  oder die Chlorochromsäure, das Analogon von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  ist unbekannt; man hat jedoch die Salze darstellen können, was für die Salze der Säure  $\text{ClSO}_3\text{H}$  nicht gelungen ist.

Man wiegt die Chromoxydsalze als Chromoxyd, die Chromate als chromsaures Blei. 100 Teile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entsprechen 68,4 Teilen Cr; 100 Teile  $\text{PbCrO}_4$  31 Teilen  $\text{CrO}_3$ .

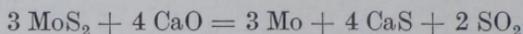
Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

## Molybdän Mo.

Atomgewicht 96.

609. Das Molybdän kommt hauptsächlich als Molybdänglanz  $\text{MoS}_2$  vor. Man röstet die Schwefelverbindung und bekommt so Molybdän-

säureanhydrid  $\text{MoO}_3$ , das man durch Wasserstoff oder Kohle reduziert. Man kann auch im elektrischen Ofen ein Gemisch von Molybdänglanz mit Kalk erhitzen, ein Verfahren, das industriell anwendbar erscheint.



**610.** Das reine Molybdän ist ein silberweißes, hämmerbares Metall. Enthält es jedoch Spuren von Kohlenstoff oder Eisen, so ist es außerordentlich hart. Sein spezifisches Gewicht ist gleich 9. Es ist ein weniger positives Element als das Chrom, von dem es sich auch durch eine geringere Affinität zum Sauerstoff unterscheidet. Bei einer Temperatur über  $470^\circ$  lassen sich seine Oxyde vollständig durch Wasserstoff reduzieren.

Molybdän bildet Verbindungen des Typus  $\text{MoX}_2(\text{Mo}_3\text{X}_6)$ ,  $\text{MoX}_3$ ,  $\text{MoX}_4$ ,  $\text{MoX}_5$  und  $\text{MoX}_6$ . Unter den Verbindungen des Typus  $\text{MoX}_2$  muß das Dichlorid und das Dibromid erwähnt werden, die durch Erhitzen des Trichlorids oder Tribromids dargestellt werden. Es sind gelbe Verbindungen, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und Alkalien. Die Ebullioskopie ihrer alkoholischen Lösung hat gezeigt, daß ihre richtige Formel das Dreifache der einfachen Formel  $\text{MoCl}_2$ ,  $\text{MoBr}_2$  beträgt, und die Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften beweist, daß nur  $\frac{1}{3}$  des Halogens sich darin ionisierbar vorfindet. Man muß sie als Salze eines komplexen, zweiwertigen Ions  $\text{Mo}_3\text{Hal}_4^{++}$  ansehen, von dem man andere Abkömmlinge dargestellt hat, namentlich das Hydroxyd  $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ , das eine sehr schwache Base ist.

Das Molybdäntrichlorid  $\text{MoCl}_3$ , aus  $\text{Mo} + \text{Cl}$ , stellt vor allem das dreiwertige Molekül dar. Es ist eine rote, in Wasser unlösliche Verbindung, die nicht die Eigenschaften eines Salzes besitzt. Zur Rotglut erhitzt zerfällt es in Di- und Tetrachlorid.

Molybdändioxyd  $\text{MoO}_2$  wird durch Erhitzen des molybdänsauren Ammoniums erhalten und ist ein blauer, kristallinischer, in Wasser unlöslicher Körper.

Molybdäntetrachlorid  $\text{MoCl}_4$  (Darstellung vgl.  $\text{MoCl}_3$ ) ist ein fester, kristallinischer Körper, der durch Wasser zersetzt wird und sich, an der Luft erhitzt, unter Abgabe von Chlor in die Chlorverbindung des Molybdyls  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  verwandelt.

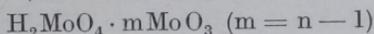
Molybdändisulfid  $\text{MoS}_2$  bildet den Molybdänglanz, ein schwarzes, sich fett anführendes und außerordentlich dem Graphit gleichendes Mineral. Beim Rösten geht es in Molybdänsäure und Schwefligsäureanhydrid über.

Molybdänpentachlorid  $\text{MoCl}_5$  entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Molybdän. Es bildet schwarze, in Wasser lösliche Kristalle, die bei  $268^\circ$  sieden. Die Dampfdichte ist normal.

**611.** Molybdänsäureanhydrid  $\text{MoO}_3$ . Diese wichtigste Molybdänverbindung wird durch Rösten des Molybdänglanzes dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Einwirken von Ammoniak in lösliches

molybdänsaures Ammonium übergeführt; das Salz reinigt man durch Kristallisation und glüht es an der Luft zur Darstellung des Molybdänsäureanhydrids, das ebenso durch Einwirkung des Sauerstoffes in der Wärme auf alle Oxyde des Molybdäns entsteht.

Molybdänsäureanhydrid ist ein weißes, kristallinisches Pulver, das bei Rotglut schmilzt und sich ohne Zersetzung verflüchtigt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Salz- und Salpetersäure, jedoch auch darin unlöslich, wenn es stark geglüht ist. Seine Löslichkeit in Säuren beruht nicht auf der Bildung von Salzen, sondern auf der gemischter unvollständiger Anhydride wie  $\text{HO—MoO}_2\text{—Cl}$ . Molybdänsäureanhydrid löst sich ebenso in Basen zu Molybdaten auf. Zwei Grammäquivalente einer Base können sich mit  $n$  Molekülen Molybdänsäureanhydrid verbinden, um Molybdate der allgemeinen Formel  $\text{M}_2\text{MoO}_4 \cdot (n-1)\text{MoO}_3$  zu bilden, wobei der Wert von  $n$  innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann. Diese Salze leiten sich entweder von der normalen Molybdänsäure  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ( $n = 1$ ) oder von Polymolybdänsäuren

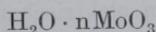


ab, die den Pyroschwefelsäuren analog sind (vgl. 244).

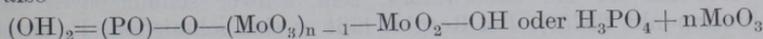
Die Molybdänsäuren sind weiße oder gelbe kristallinische Pulver, die in Wasser unlöslich, in Säuren löslich sind. Die Alkalimolybdate sind löslich und isomorph mit den entsprechenden Sulfaten. Das meist verwendete Molybdat ist das neutrale molybdänsaure Ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , das man durch Auflösen von Molybdänsäureanhydrid in überschüssigem Ammoniak darstellt, und das in großen, rechtwinkligen Prismen kristallisiert.

Keine Säure bildet leichter unvollständige Anhydride als die Molybdänsäure, nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit anderen Säuren. Viele dieser unvollkommenen gemischten Anhydride sind sehr leicht in Wasser löslich. Deswegen sind die Molybdänsäuren in Säuren und vor allem in Salpetersäure löslich.

Das interessanteste dieser gemischten unvollständigen Anhydride ist die Phosphormolybdänsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{MoO}_3$ . Ein Molekül Phosphorsäure und ein Molekül Molybdänsäure würden, wenn sie zusammen die Elemente eines Moleküls Wasser verlieren, ein Säureanhydrid bilden  $(\text{HO})_2 = \text{PO—MoO}_3\text{—OH}$ , das einfachste der möglichen Anhydride dieser beiden Säuren. Die Phosphormolybdänsäuren sind jedoch viel komplizierter. Sie leiten sich von komplexen Polymolybdänsäuren

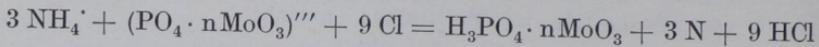


ab, wobei  $n$  einen Wert zwischen 10 und 14 hat. Ihre Formel ist also

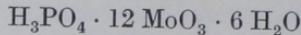


Ihr neutrales Ammoniumsalz ist in Wasser unlöslich und entsteht, wenn man die Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure einem löslichen Phosphat zusetzt (vgl. 339) und schwach bis gegen  $60^\circ$  erhitzt, als ein kristallinischer Niederschlag. Die Phosphormolybdänsäure ist eine starke Säure, daher auch ihr Ammoniumsalz in Säuren

unlöslich. Behandelt man es jedoch mit Königswasser, so oxydiert dieses das Ammonium, und man erhält eine Lösung von Phosphormolybdänsäure.



Die so erhaltene Phosphormolybdänsäure hat die Formel

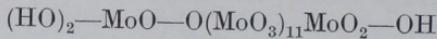


Sie ist gelb, kristallinisch und sehr wasserlöslich. Mit allen Körpern des Typus Ammoniak bildet sie wasserunlösliche Salze und dient deswegen zur Prüfung auf Alkaloide.

Das phosphormolybdänsäure Ammonium ist ein unvollständiges Anhydrid und wird von Basen unter Bildung löslicher Orthophosphate und Orthomolybdate angegriffen (vgl. 341).

612. Molybdänsäureanhydrid bildet noch andere unvollständige Anhydride. Es vereinigt sich sehr leicht mit Chlorwasserstoffsäure und bildet eine Chlormolybdänsäure  $\text{Cl—Mo}_2\text{—OH}$ , eine weiße, sehr flüchtige Verbindung, die in einer Salzsäureatmosphäre schon bei  $150^\circ$  sublimiert. Die Dampfdichte beweist eine praktisch vollständige Dissoziation. Man benutzt die Bildung dieser Verbindung, um das Molybdän abzuschneiden.

In Salzsäurelösung läßt sich Molybdänsäure durch Zink reduzieren. Es entsteht eine molybdänige Säure  $(\text{HO})_3\text{Mo} = \text{O}$ , analog der Phosphorsäure, die dem Chlorid  $\text{MoCl}_5$  entspricht. Diese Säure verbindet sich jedoch sofort mit 12 Molekülen Molybdänsäureanhydrid und bildet eine der Phosphormolybdänsäure analoge Verbindung,



das Molybdänblau.

## Wolfram W.

Atomgewicht 182,6 (184).

613. Man findet das Wolfram in der Natur in der Form wolframsaurer Salze. Die wichtigsten sind der Wolframit, ein Doppelsalz von Eisen- und Manganwolframat, und der Scheelit, Calciumwolframat. Das metallische Wolfram stellt man durch Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Kohle im elektrischen Ofen dar, wobei man einen Überschuß des Anhydrids verwenden muß, wenn man die Bildung eines Metallcarbides vermeiden will.

Wolfram ist ein silberweißes, sehr schwer schmelzbares Metall (Schmelzpunkt  $2575^\circ$ ). Bei Rotglut läßt es sich schmieden. Es ist eines der schwersten bekannten Metalle,  $D = 18,7$ , daher hat man seine Verwendung zur Herstellung von Geschossen kleinen Kalibers vorgezogen.

Seine Affinität zum Sauerstoff ist beträchtlich und höher als die des Molybdäns, niedriger jedoch als die des Chroms. Bei gewöhnlicher

Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, bei höherer Temperatur verbrennt es. Bei Rotglut zersetzt es das Wasser.

Wolfram bildet zahlreiche Legierungen und wird in der Eisenmetallurgie verwendet. Die Wolfram enthaltenden Stahlarten zeichnen sich durch ihre außerordentliche Härte aus und dürfen deswegen keiner Abschreckung unterzogen werden (vgl. Stahl). Trotzdem sind sie geschmeidig.

614. Das Wolfram ist zwei-, vier-, fünf- oder sechswertig. Die vom zweiwertigen Wolfram abgeleiteten Verbindungen sind ohne Bedeutung. Das Dichlorid  $WCl_2$  entsteht durch Reduktion des Hexachlorids mit Wasserstoff und zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von  $HCl$ , Wolframsäure und Wasserstoff.

Das Wolframdioxyd  $WO_2$  entsteht durch Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Wasserstoff. Es ist ein braunes kristallinisches Pulver, das nicht die Eigenschaften einer Base besitzt, und nur von Salpetersäure aufgeschlossen wird, die es in Wolframsäure verwandelt. Man kennt eine entsprechende Chlorverbindung, aus  $WCl_6 + H_2$ , die in der Wärme in  $WCl_2$  und  $WCl_5$  zerfällt.

Im Pentachlorid  $WCl_5$  ist das Wolfram fünfwertig. Es entsteht durch Zersetzung des Tetrachlorids. Wasser zersetzt es leicht unter Bildung von Chlorwasserstoff und einem blauen Wolframoxyd  $W_2O_5$ .

615. Die Derivate des sechswertigen Wolframs sind die einzigen wichtigen Verbindungen.

616. Wolframsäureanhydrid wird aus dem Wolframit auf verschiedenen Wegen gewonnen. Einer der besten besteht darin, das Mineral mit Königswasser aufzuschließen. Eisen und Mangan gehen in Chloride über, zurück bleibt unreine Wolframsäure. Durch Behandlung mit Ammoniak entsteht lösliches Ammoniumwolframat, das man durch Kristallisation reinigt. Das Glühen dieses Salzes liefert reines Wolframsäureanhydrid. Wolframsäureanhydrid ist ein in der Kälte gelbes, in der Hitze orange gefärbtes Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, mit Ausnahme von  $HFl$ . In den Basen löst es sich zu Wolframaten auf.

Wie Molybdänsäureanhydrid vereinigt sich Wolframsäureanhydrid mit Basen in mehreren Verhältnissen. Die allgemeine Formel der Wolframate ist  $M_2O \cdot nWO_3$ . Die normalen Wolframate der Alkalimetalle,  $M_2WO_4$ , entstehen durch Auflösung von einem Molekül Wolframsäureanhydrid in einem Molekül Base oder durch Schmelzen des Anhydrids mit einem Überschuß von Natriumkarbonat. Bei der Zersetzung mit Säure geben sie einen weißen Niederschlag der Formel  $(HO_4)WO$ , der beim Trocknen ein Molekül Wasser verliert und sich in normale Wolframsäure umwandelt  $H_2WO_4$ , die ebenfalls in Wasser unlöslich ist. Alle normalen Wolframate, mit Ausnahme derer der Alkalien und des Magnesiums, sind wasserunlöslich. Der Scheelit,  $CaWO_4$ , ist natürliches Calciumwolframat.

Schmilzt man ein Alkalikarbonat mit überschüssigem Wolframsäureanhydrid, so kann man manchmal sehr komplizierte Para- oder Pyrowolframate der Formel  $nM_2O \cdot mWO_3$  darstellen. Die entsprechenden Säuren, ebenso alle Salze, mit Ausnahme der Alkali- und der Magnesiumsalze, sind unlöslich.

Von den Wolframsäuren weicht eine vollständig ab. Es ist die Metawolframsäure,  $H_2W_4O_{13} \cdot (4WO_3 \cdot H_2O)$ , deren Alkalisalze durch Auflösung von Wolframsäureanhydrid in einer Lösung von normalem Wolframat entstehen. Sie wird durch Zersetzen des Baryummetawolframats durch verdünnte Schwefelsäure hergestellt.  $BaSO_4$  wird abfiltriert und die Lösung in luftverdünntem Raum eingengt. Im Gegensatz zu allen Wolframsäuren ist die Metawolframsäure sehr löslich. Sie kristallisiert in Oktaedern. Alle Salze, mit Ausnahme des Blei- und Merkursalzes, sind löslich, das wenig lösliche Baryummetawolframat entsteht durch doppelte Umsetzung.

Wolframsäureanhydrid kann sich an der Bildung vieler unvollständiger Anhydride beteiligen. Es verbindet sich in wechselnden Verhältnissen mit Phosphorsäure und gibt Phosphorwolframsäure,  $H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ , die der Phosphormolybdänsäure analog ist. Ebenso vereinigt es sich mit den Silikaten, den Boraten, den Vanadaten, den Jodaten, den Titanaten usw. und bildet Salze der Silico-, Boro-, Vanado-, Titano-, Jodowolframsäuren. Die freien Säuren sind manchmal dargestellt worden. Unter den zahlreichen Abkömmlingen dieses Typus sei das Cadmiumborowolframat erwähnt,  $Cd_3(BO_3) \cdot 9WO_3$ . Es ist in Wasser sehr löslich, seine gesättigte Lösung besitzt eine außerordentlich hohe Dichte, bis zu 3,28. Man benutzt sie in der Petrographie.

An die Wolframsäure schließen sich einige Hexahalogenderivate des Wolframs an, namentlich das Wolframhexafluorid,  $WFl_6$ , aus  $WCl_6 + HFl$  wasserfrei. Bemerkenswerterweise ist dieser Körper, dessen Molekulargewicht 300 beträgt, also 150 mal mehr als das des Wasserstoffs, ein Gas. Es erstarrt bei  $-20^\circ$ ; an der Luft raucht es, Wasser zersetzt es zu  $HFl$  und Wolframsäure.

Wolframhexachlorid entsteht durch direkte Vereinigung. Es ist schwarz, kristallinisch und tief violett gefärbt. Es schmilzt bei  $275^\circ$  und siedet bei  $347,7^\circ$ . Sein Dampf ist etwas dissoziiert, Wasser zersetzt es langsam.

Erhitzt man Alkaliwolframate im Wasserstoffstrom oder reduziert man sie mit Zinn, so erhält man Substanzen der allgemeinen Formel  $M_n(WO_3)_n$ , die Wolframbronzen. Diese Bronzen sind kristallinische Substanzen, mit einer von Gelb zum Violett wechselnden Färbung, die einen schönen Metallglanz besitzen und in allen Reagenzien unlöslich sind. Die Elektrizität leiten sie wie Leiter erster Klasse. Sie dienen als Farbe, ihre Konstitution ist nicht bekannt.

## Uran U.

Atomgewicht 237,7.

617. Das Uran ist ein wenig verbreitetes Element. In der Natur kommt es hauptsächlich als Pechblende vor, von der mehrere Varietäten existieren (Clevëit, Bröggerit usw). Die Pechblende ist ein Mineral von komplizierter Zusammensetzung, die eine sehr große Zahl von Elementen enthält, aber in der Hauptsache aus einem Uranoxyd,  $U_3O_8$ , besteht. Man findet sie ziemlich häufig zu Joachimsthal in Böhmen.

Durch Reduktion des Oxydes  $U_3O_8$  mit Kohle im elektrischen Ofen erhält man das Uranmetall, das ein sehr schweres, ziemlich dehnbares und recht schwer schmelzbares Metall vom spezifischen Gewicht 18,7 ist. An trockener Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei  $170^{\circ}$  entzündet es sich. Es zersetzt das Wasser bei  $100^{\circ}$ . Ebenso verdrängt es den Wasserstoff der Säuren, es ist das positivste Element seiner Familie. Die Wertigkeit des Urans kann 8 erreichen, in den wichtigsten Verbindungen ist es jedoch sechswertig. Das metallische Uran wird nicht verwendet.

Man kennt einige Oxydulsalze, in denen das Uran vierwertig ist und ein Ion  $U^{4+}$  bildet. Jedoch leitet sich die Mehrzahl der Uransalze von einem zweiwertigen komplexen Metallion  $UO_2^{2+}$ , dem Uranyl, ab, in dem das Uran sechswertig ist.

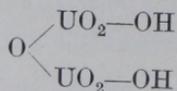
Das Uranyl selbst besteht für sich. Es ist das Uranoxydul. Man erhält es durch Reduktion des Oxyds  $U_3O_8$  durch Wasserstoff. Es bildet oktaedrische Kristalle. Das Radikal verhält sich in vielen Reaktionen wie ein Element. Durch Kohle ist es nur bei den Temperaturen des Lichtbogens reduzierbar und addiert sich zu den Halogenen. Daher beschrieb Klaproth, der es entdeckt hatte, es auch als das Uranmetall.

Unter den Uranoxydulsalzen kann man das Urantetrachlorid erwähnen,  $UCl_4$ , das man direkt aus den Elementen darstellt. Es bildet sehr zerfließliche Kristalle, die sich in Wasser mit Grünfärbung lösen. Diese Farbe ist die des Ions  $U^{4+}$ .

Uranylsalze. Das zweiwertige Ion  $UO_2^{2+}$  ist gelb und besitzt eine grüne Fluoreszenz. Ausgangspunkt aller Oxydverbindungen ist das Uranylnitrat,  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , das oft als Urannitrat bezeichnet wird, und das man durch Aufschließen der Pechblende mit Salpetersäure darstellt. Es kristallisiert in großen, in Wasser sehr löslichen Prismen. In Alkohol und Äther löst es sich auf, was eine leichte Trennung von den Verunreinigungen des Rohproduktes gestattet. Vorsichtig erhitzt geht es in Uranyloxyd oder Uranoxyd,  $UO_3$ , über. Dies ist ein gelbes Pulver, das bei starkem Erwärmen Sauerstoff abgibt. Das gebildete Uranoxydul verbindet sich mit dem Uranyloxyd und gibt Uranuranat,  $UO_2 + 2 UO_3 = U_3O_8$ . Dies Uranoxyd ist grün; die Pechblende ist unreines Uranuranat.

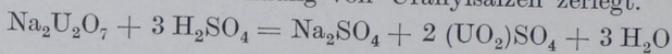
Das Uranylhydroxyd besitzt basische und saure Eigenschaften, es löst sich in Säuren unter Bildung von Uranylsalzen auf. Die Alkali-

hydroxyde greifen es unter Bildung von Uranaten an, die sich von einer Pyrouransäure ableiten,



analog der Pyroschwefelsäure. Vorteilhafter stellt man die Alkaliuranate durch Schmelzen von Uranoxyd mit den Karbonaten her. In Wasser sind sie wenig löslich. Das Natriumuranat  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist gelb, das Urangelb des Handels. Es dient zur Herstellung gelber Gläser mit grüner Fluoreszenz (Urangläser).

Die Uransäure ist eine sehr schwache Säure. Ihre Salze werden durch starke Säure unter Bildung von Uranylsalzen zerlegt.



Das zweibasische Uranylphosphat  $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4$  ist ein brauner, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag; seine Bildung wird bei der volumetrischen Bestimmung der Phosphate gebraucht.

Das Ion  $\text{S}''$  fällt das Uranyl braun. Ferrocyankalium gibt einen in Säuren unlöslichen, braunroten Niederschlag.

Alle Uranverbindungen sind radioaktiv (535).

Die Uransalze sind für die höheren Lebewesen sehr giftig. Das Uranylion scheint sogar das giftigste aller Metallionen zu sein.