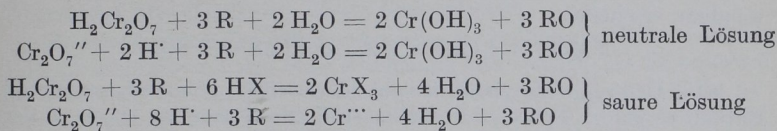
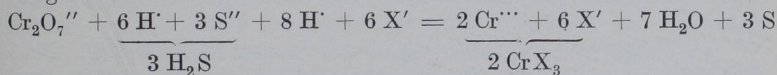


die man besitzt. Es gibt drei Sauerstoffatome an reduzierende Stoffe ab und geht in Chromhydroxyd über. Ist Säure zugegen, so löst dieses sich zu einem Chromisalz auf.



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 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 Cl_2CrO_2 wird durch Destillation eines Gemisches von Natriumchlorid und Kaliumbichromat mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Es ist eine rote, bei 117° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser leicht zersetzt wird. In der organischen Chemie wird es als Oxydationsmittel verwendet.

Das Chlorid ClCrO_3H oder die Chlorochromsäure, das Analogon von ClSO_3H ist unbekannt; man hat jedoch die Salze darstellen können, was für die Salze der Säure ClSO_3H nicht gelungen ist.

Man wiegt die Chromoxydsalze als Chromoxyd, die Chromate als chromsaures Blei. 100 Teile Cr_2O_3 entsprechen 68,4 Teilen Cr; 100 Teile PbCrO_4 31 Teilen CrO_3 .

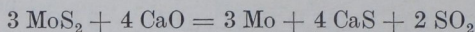
Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Molybdän Mo.

Atomgewicht 96.

609. Das Molybdän kommt hauptsächlich als Molybdänglanz MoS_2 vor. Man röstet die Schwefelverbindung und bekommt so Molybdän-

säureanhydrid 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° lassen sich seine Oxyde vollständig durch Wasserstoff reduzieren.

Molybdän bildet Verbindungen des Typus $\text{MoX}_2(\text{Mo}_3\text{X}_6)$, MoX_3 , MoX_4 , MoX_5 und MoX_6 . Unter den Verbindungen des Typus 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 MoCl_2 , 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 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 MoO_2 wird durch Erhitzen des molybdänsauren Ammoniums erhalten und ist ein blauer, kristallinischer, in Wasser unlöslicher Körper.

Molybdäntetrachlorid MoCl_4 (Darstellung vgl. 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 MoO_2Cl_2 verwandelt.

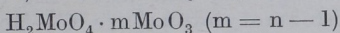
Molybdändisulfid MoS_2 bildet den Molybdänglanz, ein schwarzes, sich fett anführendes und außerordentlich dem Graphit gleichendes Mineral. Beim Rösten geht es in Molybdänsäure und Schwefligsäureanhydrid über.

Molybdänpentachlorid MoCl_5 entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Molybdän. Es bildet schwarze, in Wasser lösliche Kristalle, die bei 268° siedend. Die Dampfdichte ist normal.

611. Molybdänsäureanhydrid 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 $\text{HO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{Cl}$. 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 H_2MoO_4 ($n = 1$) oder von Polymolybdänsäuren

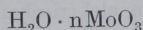


ab, die den Pyroschwefelsäuren analog sind (vgl. 244).

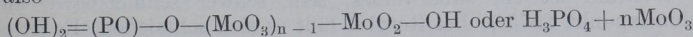
Die Molybdänsäuren sind weiße oder gelbe kristallinische Pulver, die in Wasser unlöslich, in Säuren löslich sind. Die Alkalimolybdate sind löslich und isomorph mit den entsprechenden Sulfaten. Das meist verwendete Molybdat ist das neutrale molybdänsaure Ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, das man 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 $(\text{HO})_2 = \text{PO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{OH}$, das einfachste der möglichen Anhydride dieser beiden Säuren. Die Phosphormolybdänsäuren sind jedoch viel komplizierter. Sie leiten sich von komplexen Polymolybdänsäuren

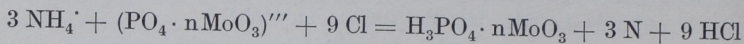


ab, wobei n einen Wert zwischen 10 und 14 hat. Ihre Formel ist also

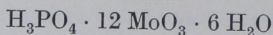


Ihr neutrales Ammoniumsalz ist in Wasser unlöslich und entsteht, wenn man die Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure einem löslichen Phosphat zusetzt (vgl. 339) und schwach bis gegen 60° erhitzt, als ein kristallinischer Niederschlag. Die Phosphormolybdänsäure ist eine starke Säure, daher auch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

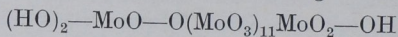


Sie ist gelb, kristallinisch und sehr wasserlöslich. Mit allen Körpern des Typus Ammoniak bildet sie wasserunlösliche Salze und dient deswegen zur Prüfung auf Alkaloide.

Das phosphormolybdänsaure 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 $\text{Cl}-\text{Mo}_2-\text{OH}$, eine weiße, sehr flüchtige Verbindung, die in einer Salzsäureatmosphäre schon bei 150° sublimiert. Die Dampfdichte beweist eine praktisch vollständige Dissoziation. Man benutzt die Bildung dieser Verbindung, um das Molybdän abzuscheiden.

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 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 Metallkarbides vermeiden will.

Wolfram ist ein silberweißes, sehr schwer schmelzbares Metall (Schmelzpunkt 2575°). 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 vorge schlagen.

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