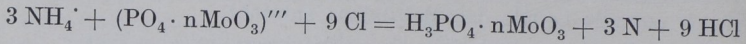
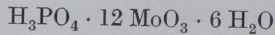


unlöslich. Behandelt man es jedoch mit Königswasser, so oxydiert dieses das Ammonium, und man erhält eine Lösung von Phosphormolybdänsäure.



Die so erhaltene Phosphormolybdänsäure hat die Formel

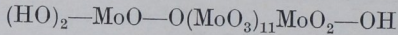


Sie ist gelb, kristallinisch und sehr wasserlöslich. Mit allen Körpern des Typus Ammoniak bildet sie wasserunlösliche Salze und dient deswegen zur Prüfung auf Alkaloide.

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  $\text{Cl}-\text{Mo}_2-\text{OH}$ , 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 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  $\text{MoCl}_5$  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 Wolframat 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.