

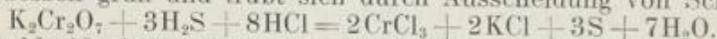
Säure. Das Kaliumchlorochromat,  $\text{Cl} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OK}$ , entsteht beim Kristallisieren von Kaliumdichromat aus stark salzsaurem Lösung. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Kaliumdichromat zerlegt.

Ein Chromsulfid läßt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Chromsalzlösung nicht erhalten. Durch Zusammenschmelzen von Chrom und Schwefel entsteht die Verbindung  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in grauen, sehr harten, metallglänzenden Kristallen.

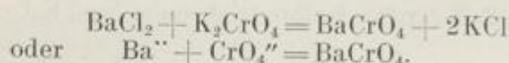
**Analytisches.** Vor dem Lötrohr mit Soda geglüht, geben die Chromverbindungen eine durch Chromoxyd grün gefärbte Schlacke. Die Phosphorsalzperle färben sie grün. Die Chromverbindungen kommen infolge ihres leichten Übergangs in Chromverbindungen für die praktische Analyse nicht in Betracht.

**Reaktionen der Chromionen.** Die Lösungen sind grün oder violett. Natronlauge fällt graublaues Chromhydroxyd, im Überschuß des Fällungsmittels löslich zu  $\text{Cr}(\text{ONa})_3$ , das durch Kochen wieder zerlegt wird. Ammoniak fällt ebenfalls Chromhydroxyd, das sich im Überschuß des Ammoniaks nur in geringer Menge mit rötlich-violetter Farbe zu einer komplexen Chrom-Ammoniakverbindung löst, beim Kochen der Lösung wird das Hydroxyd vollständig abgeschieden. Ammoniumsulfid fällt kein Chromsulfid, sondern Chromhydroxyd (vgl. das gleiche Verhalten des Aluminiums S. 386). Gibt man zur Lösung eines Chromsalzes Natronlauge und Wasserstoffperoxyd oder Bromwasser, so wird die violettgrüne Lösung gelb infolge der Bildung von Natriumchromat. Dieselbe Oxydation findet statt, wenn man eine Chromverbindung mit Soda und Salpeter schmilzt, wobei eine gelbe, chromhaltige Schmelze entsteht.

**Reaktionen der Chromatjonen.** Die Lösungen sind gelb oder rot. Säuren färben die gelbe Lösung rot, Laugen die rote gelb (S. 392). Schwefelwasserstoff reduziert in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Chromate zu Chromverbindungen, die Lösung färbt sich infolgedessen grün und trübt sich durch Ausscheidung von Schwefel:



Bariumchlorid fällt gelbes, in Essigsäure unlösliches Bariumchromat:



Auch aus der Lösung eines Dichromats wird das gelbe Bariumchromat und kein Bariumdichromat gefällt, was in der geringen Löslichkeit des Bariumchromats seinen Grund hat. Bleiazetat fällt gelbes, in Essigsäure unlösliches, in Natronlauge lösliches Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$ . Silbernitrat fällt rotbraunes, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches Silberchromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Wasserstoffperoxyd färbt mit Schwefelsäure angesäuerte Chromatlösung dunkelblau, die blaue Verbindung geht beim Schütteln der Lösung mit Äther in diesen über (S. 391).

## Molybdän, Wolfram, Uran.

Diese drei Elemente zeigen einen noch größeren Wechsel der Wertigkeit, als das Chrom. In elementarem Zustande sind sie sämtlich durch sehr große Härte, schwere Schmelzbarkeit und hohes spezifisches Gewicht ausgezeichnet. Ihre Trioxyde sind, wie das des Chroms, Säureanhydride, doch nimmt, wie bei den andern Gruppen des periodischen Systems, der saure Charakter mit zunehmendem Atomgewicht ab.

## Molybdän, Mo.

Atomgewicht 96.

Das Molybdän kommt meistens als Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , seltener als Gelbbleierz,  $\text{PbMoO}_4$ , im Mineralreiche vor. Der Molybdänglanz wird durch Rösten in Molybdäntrioxyd  $\text{MoO}_3$  übergeführt, durch dessen Reduktion im Wasserstoffstrom das elementare Molybdän als ein sehr schwer schmelzbares, sehr hartes, graues Metall gewonnen wird. Sein spezifisches Gewicht beträgt 19,1, es gehört mithin zu den schwersten Metallen. Das Molybdän bildet die Oxyde  $\text{MoO}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$ , von denen das letzte, das Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäureanhydrid, das von den anderen am beständigsten und wichtigsten ist. Es stellt eine weiße Masse dar, die in Wasser nur wenig löslich ist, Alkalien lösen sie zu Salzen der Molybdänsäure,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , die aus den Salzlösungen auf Zusatz einer Säure in weißen Blättchen ausfällt. Häufiger, als die Salze der einfachen Molybdänsäure sind die von Polymolybdänsäuren, die sich analog den Polykieselsäuren von mehreren Molekeln der normalen Säure durch Wasseraustritt ableiten. So kennt man Salze der Dimolybdänsäure,  $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , der Trimolybdänsäure,  $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , der Tetramolybdänsäure,  $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ , der Heptamolybdänsäure,  $\text{H}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , usw. Das Ammoniumheptamolybdat,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ , in der Regel einfach Ammoniummolybdat genannt, das durch Auflösen von Molybdäntrioxyd in Ammoniak und Eindampfen der Lösung in großen, farblosen Prismen erhalten wird, ist ein wichtiges Reagens auf Phosphorsäure (S. 197). Das Molybdäntrioxyd besitzt nämlich die Eigenschaft, sich mit der Phosphorsäure zu komplexen Säuren zu vereinigen. Das Ammoniumsalz einer solchen komplexen Säure ist das Ammoniumphosphormolybdat  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot (\text{MoO}_3)_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , das aus einer mit Salpetersäure angesäuerten phosphorsäurehaltigen Lösung durch Ammoniummolybdat als gelber, kristallinischer Niederschlag gefällt wird. In Salpetersäure ist der Niederschlag fast unlöslich, hingegen löst er sich leicht in Ammoniak, wobei er in Ammoniumphosphat und Ammoniummolybdat zerfällt, so daß die Phosphorsäure aus der ammoniakalischen Lösung durch Magnesiumsulfat als Magnesiumammoniumphosphat gefällt werden kann. Auch die freie Phosphormolybdänsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  ist bekannt, die sich aus der Lösung des Ammoniumsalzes in Königswasser beim Eindampfen mit zwölf Molekeln Kristallwasser ausscheidet. Sie dient als Reagens auf Alkaloide, mit denen sie noch in sehr verdünnter Lösung Niederschläge gibt. Man benutzt an ihrer Stelle in der Regel eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Natriumsalzes. Ähnliche komplexe Säuren bildet das Molybdän mit Arsensäure, Antimonsäure, Perjodsäure und Kieselsäure. Die andern Oxyde des Molybdäns entstehen durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie naszierendem Wasserstoff, schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff, auf die Lösungen der Molybdänsäure. Es entstehen hierbei blaue, violette und braune Färbungen, die auf die Bildung niederer Oxydationsstufen zurückzuführen sind.

Einen noch größeren Wechsel der Valenz, als gegenüber dem Sauerstoff, zeigt das Molybdän gegenüber dem Chlor, mit dem es die Verbindungen  $\text{MoCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$  und  $\text{MoCl}_5$  bildet, von denen die letzte durch Erhitzen von Molybdänpulver im Chlorstrom entsteht. Durch Reduktion gewinnt man aus ihr die andern Chloride. Schwefelwasserstoff fällt aus den angesäuerten Lösungen der Molybdate rotbraunes Trisulfid,  $\text{MoS}_3$ , das sich, wie Arsen- und Antimonsulfid, in Schwefelalkalien löst, wobei sich Sulfomolybdate bilden, z. B.  $\text{K}_2\text{MoS}_4$ .

## Wolfram, W.

Atomgewicht 184.

Das Wolfram ist in seinen Verbindungsformen und in seiner Neigung zur Bildung komplexer Säuren dem Molybdän ähnlich. Seine natürlich vorkommenden Verbindungen sind Salze der Wolframsäure,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Die wichtigsten sind der Wolframit,  $\text{FeWO}_4$  und der Scheelit,  $\text{CaWO}_4$ . Das metallische Wolfram gewinnt man durch Reduktion von Wolframsäureanhydrid,  $\text{WO}_3$ , bei sehr hoher Temperatur durch Wasserstoff oder Aluminium. Es ist stahlgrau, sehr hart, spröde, sehr schwer schmelzbar und hat das spezifische Gewicht 19,13. An der Luft stark erhitzt verbrennt es zu Wolframtrioxyd,  $\text{WO}_3$ . Das Wolfram bildet Legierungen mit Eisen, die zur Darstellung des durch sehr große Härte ausgezeichneten Wolframstahls dienen, ferner wird das metallische Wolfram zur Darstellung elektrischer Metallfadenlampen benutzt, wozu es wegen seines überaus hohen Schmelzpunktes besonders geeignet ist. Das Bestreben der modernen Beleuchtungstechnik geht dahin, die leuchtenden

Körper auf möglichst hohe Temperatur zu erhitzen, weil mit der Erhöhung der Temperatur die Lichtausstrahlung sehr schnell zunimmt. Je höher die Temperatur des leuchtenden Körpers ist, ein um so größerer Teil der ihm zugeführten Energie wird in Licht umgewandelt.

Man kennt mit Sicherheit zwei Sauerstoffverbindungen des Wolframs,  $WO_2$  und  $WO_3$ . Das Wolframtrioxyd wird aus dem Wolframit durch Zusammenschmelzen mit Soda, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Versetzen der Lösung mit starker Salpetersäure gewonnen, wobei es als gelber Niederschlag ausfällt. Es ist ein gelbes Pulver, das sich am Licht grün färbt, in Wasser und Säuren unlöslich ist, sich aber in Alkalien zu Wolframaten löst. Es stellt mithin das Anhydrid einer Säure, der Wolframsäure,  $H_2WO_4$ , dar. Diese erhält man als weißen Niederschlag beim Ansäuern der kalten Lösung eines Wolframats. Die Wolframsäure läßt sich leicht reduzieren, wobei niedere Oxyde von blauer Farbe entstehen. Unter der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Wolframsäure findet eine intensive Blaufärbung statt, die schließlich infolge der Bildung von Wolframdioxyd,  $WO_2$ , in braun übergeht. Die Blaufärbung beruht auf der Bildung unbeständiger Verbindungen, deren Sauerstoffgehalt zwischen dem des Wolframtrioxyds und -dioxyds liegt. Die Wolframsäure neigt sehr zur Bildung von Polysäuren, so kennt man neben den Salzen der normalen Säure  $H_2WO_4$  solche der Säuren  $H_2W_9O_7$ ,  $H_6W_7O_{24}$ ,  $H_{10}W_{12}O_{41}$  usw. Das gewöhnliche Natriumwolframat des Handels ist  $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$ , das Natriumsalz der Parawolframsäure. Es besitzt die Eigenschaft, leicht entzündliche Stoffe unverbrennlich zu machen und wird daher zum Imprägnieren solcher Stoffe benutzt. Auch die Neigung zur Bildung komplexer Säuren mit Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure, Kieselsäure und Borsäure ist bei der Wolframsäure ebenso ausgebildet, als bei der Molybdänsäure. Salze dieser Säuren entstehen durch Auflösen von Phosphorsäure, Kieselsäure usw. in der Lösung eines Wolframats. Die Phosphorwolframsäure entspricht der Formel  $H_2PO_4 \cdot 12WO_3$  mit wechselnden Mengen Wasser. Ihr Kalium- und Ammoniumsalz sind sehr schwer löslich, ebenso, wie ihre Salze mit den organischen Abkömmlingen des Ammoniaks, zu denen auch die Alkaloide gehören, die Phosphorwolframsäure findet daher als Reagens auf Alkaloide Verwendung, mit denen sie noch in sehr großer Verdünnung Niederschläge gibt. Man bereitet das Reagens durch Auflösen von 2 T. käuflichem Natriumwolframat in 10 T. Wasser und Zufügen von 1 T. offizineller Phosphorsäure. Auch Eiweißstoffe werden durch das Reagens gefällt.

Als Wolframbronzen bezeichnet man Verbindungen, die durch Reduktion von Natrium- oder Kaliumwolframat im Wasserstoffstrom entstehen. Sie besitzen wechselnde Zusammensetzung, die der allgemeinen Formel  $Na_x(WO_3)_y$  entspricht, haben metallischen Glanz und leiten die Elektrizität ohne Zersetzung zu erleiden. Sie sind gelb, rot oder blau und finden zum Bronzieren Verwendung.

Mit Chlor bildet das Wolfram vier Verbindungen. Das Wolframhexachlorid,  $WCl_6$ , entsteht beim Erhitzen des Wolframs im Chlorstrom, durch Reduktion erhält man aus ihm das Pentachlorid  $WCl_5$ , das Tetrachlorid  $WCl_4$  und das Dichlorid  $WCl_2$ .

Durch Schwefelwasserstoff wird das Wolfram aus seinen Lösungen nicht gefällt, doch bildet es Thiowolframate, z. B.  $(NH_4)_2WS_4$ , aus deren Lösungen durch Säuren braunes Wolframtrisulfid,  $WS_3$ , gefällt wird. Durch Erhitzen von Wolfram mit Schwefel erhält man ein zweites Sulfid, das Wolframdisulfid,  $WS_2$ .

## Uran, U.

Atomgewicht 238,5.

Das wichtigste Vorkommen des Urans ist das im Uranpecherz oder der Pechblende, in der es als Uranoxyduloxyd,  $U_3O_8$ , enthalten ist. Dieses Mineral, das seinen Namen von seiner pechschwarzen Farbe hat, enthält außerdem noch viele andere Stoffe, unter anderm Helium und radioaktive Elemente. Auch die Uransalze selbst sind radioaktiv (s. unter Radium S. 333). In elementarem Zustande wird das Uran als ein sehr hartes, schwer schmelzbares, eisengraues Metall vom spezifischen Gewicht 18,7 durch Reduktion des Uranchlorürs durch metallisches Natrium oder des Uranoxyds durch Aluminium gewonnen. Das Uran hat von allen Elementen das höchste Atomgewicht. Es tritt in seinen Verbindungen vier-, sechs- und achtwertig auf, entsprechend den drei Oxyden  $UO_2$ ,  $UO_3$  und  $UO_4$ , neben denen noch eine vierte Verbindung mit Sauerstoff bekannt ist,  $U_3O_8$ . Uranoxyduloxyd, das als  $UO_2 \cdot 2UO_3$  aufgefaßt wird. Von diesen Verbindungen ist das Trioxyd,  $UO_3$ , das ein ziegelrotes Pulver darstellt, die beständigste, sie ist das Anhydrid der Uransäure,  $H_2UO_4$ . Neben den normalen Uraten, wie  $Na_2UO_4$ , kennt man auch Polyuranate, wie  $Na_3U_2O_7$ , Natriumdiuranat, das bei der

Fällung einer Uranylнитratlösung durch Natronlauge als gelbes Kristallpulver erhalten wird und den Farbstoff Urangelb darstellt, der zur Herstellung gelber Gläser mit grünem Reflex dient. Die Uransäure löst sich auch in Säuren und bildet dann Salze, in denen das Uran dem positiven Bestandteile angehört, das Uran vermag also im sechswertigen Zustande sowohl säure- wie basenbildend aufzutreten. Seine Salze mit Säuren leiten sich aber nicht von dem sechswertigen Kation  $U^{VI}$  ab, sondern von dem zweiwertigen Kation  $UO_2^{2+}$ . So ist die Zusammensetzung des Sulfats  $UO_2SO_4$ , die des Nitrats  $UO_2(NO_3)_2$ . Das zweiwertige Radikal  $UO_2$  führt den Namen Uranyl, man nennt daher die Verbindung  $UO_2(NO_3)_2$  Uranylнитrat,  $UO_2SO_4$  Uranylsulfat usw. Die Uranylsalze sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz. Das Nitrat,  $UO_2(NO_3)_2$ , wird durch Behandlung des Uranpecherzes mit Salpetersäure gewonnen, es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther und findet Verwendung zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, die es aus ihren Lösungen als in Säuren unlösliches Uranylphosphat fällt:



Ebenso wird Arsensäure gefällt. Eine sehr empfindliche Reaktion geben die Uranylsalze mit Kaliumferrocyanid, das aus ihren Lösungen einen rotbraunen Niederschlag von Uranylferrocyanid fällt:



Durch Glühen des Uranylнитrats gewinnt man das Urantrioxyd,  $UO_3$ . Beim Erhitzen des Trioxyds an der Luft verliert es Sauerstoff und geht in grünschwarzes Uranoxyduloxyd,  $U_2O_5$ , über. Wird das Trioxyd im Wasserstoffstrome geglüht, so wird es zu Urandioxyd oder Uranoxydul,  $UO_2$ , reduziert. Das Uranoxydul ist ein rotbraunes Pulver, das sich in Säuren zu grünen unbeständigen Salzen mit dem vierwertigen Kation  $U^{IV}$  löst, die sich an der Luft durch Sauerstoffnahme schnell oxydieren. Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Uranylsalze entsteht das gelblichweiße Tetroxyd  $UO_4 \cdot 2H_2O$ .

Mit Chlor bildet das Uran die drei Verbindungen  $UCl_3$ ,  $UCl_4$  und  $UCl_5$ . Das Pentachlorid entsteht beim Glühen von Uran im Chlorstrome, es zerfällt leicht in Chlor und Tetrachlorid, das durch Reduktion im Wasserstoffstrome in Trichlorid übergeht. Das Tetrachlorid ist die beständigste der Chlorverbindungen, es bildet dunkelgrüne Kristalle. Beim Auflösen von Urantrioxyd in Salzsäure entsteht Uranylchlorid,  $UO_2Cl_2$ , das gelbe Kristalle bildet.

Die Uranverbindungen sind giftig, sie wirken verändernd auf die Nieren und erzeugen die Erscheinung der Zuckerkrankheit.

## Mangan, Mn.

Atomgewicht 54,93.

Manganverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet. In größeren Mengen kommt namentlich der Braunstein oder Pyrolusit,  $MnO_2$ , vor, hauptsächlich im Harz und Thüringen, ferner in Frankreich und Spanien. Andere Vorkommensarten sind der Hausmannit,  $Mn_3O_4$ , der Braunit,  $Mn_2O_3$ , und der Manganspat,  $MnCO_3$ , der dem Eisenspat isomorph ist, mit dem er auch häufig zusammen vorkommt. Geringe Mengen von Manganverbindungen sind in vielen Mineralwässern enthalten, auch in der Ackererde finden sich stets Manganoxyde, Spuren von Mangan sind daher auch in der Pflanzenasche enthalten, doch ist es für das Leben der Pflanzen ohne Bedeutung.

Metallisches Mangan wird nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren durch Reduktion des Oxyduloxyds,  $Mn_2O_4$ , durch Aluminium gewonnen (S. 379). In größeren Mengen bildet es sich, legiert mit Eisen, durch den Hochofenprozeß bei der Verhüttung manganreicher Eisenerze. Es ist von eisengrauer Farbe mit rötlichem Schimmer, sehr hart und spröde, nicht magnetisch, besitzt das spezifische Gewicht 7,2—8 und schmilzt bei etwa 1300°. Es oxydiert sich leicht und läuft daher an der Luft an, auch von Wasser wird es, namentlich beim Erwärmen, schnell angegriffen, von verdünnten Säuren wird