

Fünfter Abschnitt.

Von dem Molybdän.

Man gab den Namen Molybdän, Wasserblei, einem metallischen Körper, den man längere Zeit wegen Ähnlichkeit in mehreren äußeren Merkmalen mit dem Graphit verwechselte. Scheele zeigte zuerst die Eigenthümlichkeit desselben im Jahre 1778 durch Entdeckung einer bis dahin nicht gekannten metallischen Säure in demselben, der Molybdänsäure, von der er glaubte, daß sie als solche mit Schwefel verbunden in dem Molybdän enthalten sey (Phys. Chem. Schr. B. II. S. 185 ff.). Bergmann vermuthete 1781, daß die Säure ein Produkt der Analyse seyn möchte, und veranlaßte Hielm, diesen Gegenstand näher zu untersuchen. Es gelang ihm auch wirklich, aus dem von Scheele entdeckten sauren Körper das Metall zu reduciren, dem man den Namen Molybdänum, Molybdän gegeben hat. (Bergm. Opusc. Vol. III. p. 109; Crell's Annalen 1790. B. I. S. 21, 104. — 1791. B. I. S. 179, 353. B. II. S. 59. — 1792. B. I. S. 260. B. II. S. 358. — 1794. B. I. S. 238.) Ilsemann, Pelletier, Klaproth u. a. m. bestätigten und erweiterten diese Versuche; besonderer Erwähnung verdient Bucholz Untersuchung dieses Gegenstandes. (Gehlen's Journal B. IV. S. 598.)

Man findet dieses Metall 1) durch Schwefel vererzt im Molybdänglanz; in diesem sind 60 Theile Molybdän mit 40 Schwefel verbunden; 2) mit Sauerstoff verbunden als Molybdänocker und 3) in Verbindung mit Blei, als molybdänsaures Blei (Selbbleierz).

Das einfachste Verfahren, das Molybdän aus seiner Verbindung mit Schwefel, welche die am häufigsten in der Natur vorkommende ist, abzuscheiden, ist das von Hielm zuerst befolgte, von Bucholz in einigen Stücken verbesserte. Das natürliche gepulverte Schwefelmolybdän wird in einem offenen Schmelztiegel unter stetem Umrühren in einem starken Feuer heftig geglühet; gegen das Ende des Processes wird die Hitze vermindert, um das Schmelzen der Molybdänsäure so wie ihre Verbindung mit etwas Mauererde und Eisen, die in dem Erze enthalten sind, zu verhindern. Der Rückstand wird wiederholt mit tropfbarflüssigem Ammonium digerirt, mit dem sich die Molybdänsäure verbindet, während die anderen Substanzen unaufgelöst zurückbleiben. Die Auflösungen werden mit einander vermischt und zur Trockene verdunstet. Die Hitze wird bis zum Glühen verstärkt; dadurch wird das Ammonium ausgetrieben, und die Molybdänsäure bleibt allein zurück, mehr oder weniger durch die durch die Hitze unterstützte Wirkung des Ammonium reducirt.

Es ist ungemein schwierig, die Molybdänsäure vollständig zu reduciren, oder sie zu einem Metallforne geflossen zu erhalten. Scheele erhielt kein gelungenes Resultat; auch Veleletier war nicht glücklicher, denn ungeachtet er sie dadurch reducirte, daß er sie mit Kohlenpulver und etwas Del vermischt einem heftigen Feuer aussetzte, so erhielt er doch eine nur schwach zusammengesinterte Masse, die ihm unter den Fingern zerbrach. (Memoires de Chimie, T. I. p. 213.)

Hielm, ungeachtet ihm mehrere Versuche mißlingen, erhielt doch einige glücklichere Resultate, wenn er ein durch ein sehr heftiges Gebläse verstärktes Feuer anwandte. Die

Molybdänsäure wurde zu einer Art Schlacke reducirt, die bei der Reduktion ungefähr 25 Procent am Gewichte verloren hatte, und in einigen Fällen erhielt er metallische Kügelchen. Der Erfolg von Bucholz war der gelungenste. Er setzte molybdänsaures Ammonium oder Molybdänsäure mit Kohlenpulver umgeben dem heftigsten Feuer einer Schmelzdeesse aus. Nach mehreren Versuchen erhielt er eine aus zusammengefeinterten Schuppen bestehende Masse und kleine metallische Kügelchen, die beide metallischen Glanz hatten. Bei Wiederholung des Versuches erhielt er zu einem Korne geflossene Massen, die metallischen Glanz und eine sphärische Oberfläche hatten, von einer bis zwei Drachmen Gewicht.

1. Das reducirte Molybdän hat nach Bucholz eine stahlgraue Farbe, die durch Reiben fast silberweiß wird, es ist stark glänzend, härter als Silber, welches es riß; hat einen körnigen Bruch, ist spröde und zerreiblich, läßt sich jedoch in einem geringen Grade strecken. Hielm fand das specifische Gewicht desselben gleich 7, und wenn die Zwischenräume durch vollkommenes Schmelzen oder Zusammendrücken vermindert wurden, gleich 7,4; nach Bucholz ist dasselbe 8,611.

2. Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen. Bei dem Zutritt der Luft heftig geglühet, verdampft es, und legt sich in Form kleiner Krystalle an kalte Körper an, welche eine Verbindung des Metalles mit Sauerstoff auf der höchsten Stufe der Drydation sind.

In trockener Luft und bei der gewöhnlichen Temperatur ist es beständig; allein in feuchter Luft und in Wasser oxydirt es sich, und es wird ein blaues Hydrat gebildet.

3. Haachert folgerte aus seinen Versuchen, die er mit dem natürlichen molybdänsauren Blei anstellte, daß die

ses Metall vier verschiedener Grade der Drydation fähig sey. Das auf der niedrigsten Stufe der Drydation befindliche Molybdän hat nach ihm eine schwarze, das auf der zweiten eine blaue, das auf der dritten eine grüne, und auf der vierten eine gelbe Farbe.

Nach Bucholz lassen sich drei Dryde des Molybdäns bestimmt von einander unterscheiden. Das erste Dryd ist ein geschmackloses Pulver, die beiden anderen besitzen die Eigenschaften einer Säure.

Das Molybdän auf der niedrigsten Stufe der Drydation hat eine braune Farbe, und läßt sich durch nachstehens des Verfahren darstellen. Man erhitzt Molybdän in der freien Luft, bis aller Schwefel weggebrannt und das Metall in Molybdänsäure verwandelt worden ist. Die Säure wird in Ammonium aufgelöst, das molybdänsaure Ammonium zur Trockene verdunstet, und die trockene Masse mit Kohlenpulver im Schmelztiegel bis zum Weißglühen erhitzt. Man findet das braune Dryd auf dem Boden des Schmelztiegels. Es hat ein krystallinisches Ansehn, eine kupferbraune Farbe und ein spezifisches Gewicht gleich 5,666. Es bildet mit den Säuren keine Salze. Aus Gründen der Theorie hat man gefolgert, daß in diesem Dryd 100 Molybdän mit 16,6 Sauerstoff verbunden sind.

Das blaue Molybdänoryd wird auf folgenden Wege erhalten. Man mengt einen Theil gepulvertes Molybdän mit zwei Theilen Molybdänsäure, und macht daraus durch Zusammenreiben mit heißem Wasser in einem porzellanenen Mörser einen Teig. Das Reiben wird so lange fortgesetzt, bis die Masse eine blaue Farbe annimmt. Hierauf setzt man zu ihr 8 bis 10 Theile Wasser und kocht sie wenige Minuten lang. Die Auflösung

wird filtrirt und in einer 120° übersteigenden Temperatur verdunstet. Das blaue Dryd bleibt im Zustande eines feinen Pulvers zurück.

Wird nicht das ganze Gemenge aus Molybdän und Molybdänsäure aufgelöst, so wiederholt man das beschriebene Verfahren mit dem Rückstande so oft, als es nöthig ist. Dieses blaue Dryd besitzt wirklich die Eigenschaften einer Säure. Es röthet blaue Pflanzenfarben, ist in Wasser auflöslich, verbindet sich mit den salzfähigen Grundlagen, und bildet mit ihnen Salze. Das Molybdän scheint stets, wenn es in Berührung mit Luft und Wasser gesetzt wird, in dieses Dryd verwandelt zu werden; auch wenn es mit Wasser gemischt und dieses langsam verdunstet wird. Das blaue Dryd scheint aus ungefähr 100 Theilen Metall und 34 Sauerstoff gebildet zu seyn.

Das weiße Dryd oder die Molybdänsäure wird am leichtesten erhalten, wenn man das natürliche Molybdän einige Zeit röstet und den grauen Rückstand in Ammonium auflöst. Wird Salpetersäure in diese Auflösung geträpelt, so fällt Molybdänsäure im Zustande der Reinheit zu Boden.

Die durch dieses Verfahren dargestellte Säure erscheint als ein gelblich weißes Pulver. Sie hat einen scharfen, metallischen, nicht sauren Geschmack. Ihr specifisches Gewicht ist gleich 3,4. Am Tageslicht färbt sie sich bläulich oder grünlich, indem sie Sauerstoff verliert. Sie wird von 500 bis 600 Theilen kaltem, und von einer weit geringeren Menge siedendem Wasser aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmuspapier.

Wird die Molybdänsäure in einem bedeckten Tiegel geglähet, so schmilzt sie und erstarrt nach dem Erkalten zu einer grauweißen, strahligen Masse. Während des Glühens

wird ein Theil der Säure verflüchtigt, der sich an eine über den Tiegel gehaltene Eisenplatte in kleinen, glänzenden, gelblichweißen Schuppen oder Nadeln anlegt. Man muß diesen Umstand bei Bereitung der Säure durch Calcination wohl berücksichtigen. Bei anhaltendem Schmelzen durchbohrt sie den Tiegel.

Die Sonnenstrahlen, das Wasserstoffgas, der Weingeist wirken desoxydierend auf diese Säure. Taucht man ein Papier in eine Auflösung derselben, und setzt es dem Sonnenlichte aus, so wird es blau. Sie wird ferner zersezt, wenn man sie mit kohlehaltigen Substanzen erhitzt; auch wird sie von mehreren Metallen desoxydirt, und in den Zustand des blauen Dryds zurückgeführt. Molybdän selbst bewirkt diese Veränderung, und dieses giebt das beste Mittel an die Hand, sich das blaue Dryd zu verschaffen.

Nach Bucholz sind in dieser Säure 100 Molybdän mit 48 Sauerstoff verbunden.

4. Mit den Säuren geht die Molybdänsäure, wie die metallischen Dryde überhaupt, Verbindungen ein. Aus diesem Grunde zählen etliche Chemiker sie den Grundlagen, nicht aber den Säuren bei. Die reine Salpetersäure wirkt am wenigsten auf sie.

5. Mit den salzfähigen Grundlagen verbindet sie sich, und stellt Salze dar. Den Versuchen von Herrn Hatchett zufolge, scheint es, daß indem die Säure in diese Verbindung eingeht, ein Theil derselben zersezt und in Dryd verwandelt werde, indem eine flockige Substanz, die sich durch Salpetersäure in Molybdänsäure verwandeln läßt, abgesezt wird, so wie die Auflösung vorschreitet.

Das Molybdän verbindet sich mit Schwefel, und die Zusammensetzung, welche dadurch erhalten wird, besteht

die Eigenschaften des natürlichen Schwefelmolybdäns. Man kann das künstliche Schwefelmolybdän dadurch darstellen, daß man unmittelbar Molybdän und Schwefel zusammenschmilzt, oder auch daß man Molybdänsäure mit Schwefel erhitzt, in welchem Falle sich schweflichte Säure entbindet.

Nach Bucholz und Klaproth ist es, wie bereits bemerkt wurde, aus 60 Molybdän und 40 Schwefel gebildet.

Auch mit dem Phosphor läßt sich nach Pelletier das Molybdän vereinigen; die Zusammensetzung unterscheidet sich im Neufem wenig von dem Metalle.

Nach Berzelius ist das Gewicht eines Massentheils Molybdän gleich 596,8; des ersten Dryds gleich 696,8; des zweiten gleich 796,8 und der Molybdänsäure gleich 896,8.

Sechster Abschnitt.

Vom Scheelium.

Im Jahre 1781 machte Scheele die Entdeckung, daß das in Schweden unter dem Namen Lungsten oder Schwerstein bekannte Fossil*) aus Kalkerde und einer

*) Die Bestandtheile des Lungstens, der auch weißes Scheelerz genannt wird, sind:

	nach Klaproth Erz aus Cornwall	aus Schlackenwalde	Bucholz Erz von Schlackenwalde	Berzelius Erz von Bittsberg in Schweden
Scheeloryd	75,25	77,75	78,00	80,417
Kalk	18,70	17,60	19,06	19,400
Eisenoxyd	1,25			
Manganoxyd	0,75			
Kieselerde	1,50	3,00	2	
	97,45	98,35	99,06	99,817