

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

eigenthümlichen Substanz bestehe, die er für eine Säure erklärte. (Scheele phys. chem. Schr. B. II. S. 291.) Bergmann vermuthete, daß die Grundlage dieser Säure ein Metall sey (a. a. O. S. 298.), welches von den Brüdern d'Elhuyart durch unmittelbare Versuche im Jahre 1783 vollkommen bestätigt wurde, indem es ihnen gelang, das Metall aus dem Wolfram*) darzustellen. Schon früher (1770) hatte Keim aus dem Wolfram einen eisenschüssigen König erhalten, den er mit dem Braunsteinkönig verglich; auch zeigte Kaspé 1785, daß Wolfram und Zungstein dasselbe Metall enthalten.

Die Versuche der Brüder d'Elhuyart wurden im Jahre 1796 von den Herren Wauquelin und Hecht wiederholt, es wollte ihnen jedoch nicht gelingen, das Metall vollkommen geschmolzen zu erhalten; welches jedoch den spanischen Chemisten geglückt war. Früher hatten Dr. Pearson und Klaproth dasselbe versucht, und ebenfalls kein gelungenes Resultat erhalten. Die Herren Allen und Aiken zu London bemerkten jedoch die Schmelzung dieses Metalles (Aiken's Dictionary of Chemistry, II. 445.), indem sie eine Verbindung aus dem Oxyd des Mes-

*) Die Bestandtheile des Wolframs, der auch schwarzes Scheelerg genannt wird, sind:

	von Zinnwalde nach d'Elhuyart	v. Puy les Mines nach Wauquelin und Hecht	aus Schweden nach Berzelius
Scheeloryd	65	66 bis 67,00	78,775
Manganoryd	22	6,25	6,220
Eisenoxyd	13,5	18,06	18,320
Kieselerde		1,50	1,250
	100,5	92,81	104,565

tales und Ammonium einer heftigen Hitze aussetzen. Seit dem haben Bucholz (Journal für Chemie und Physik B. III. S. 1 ff. B. IV. S. 32 ff.) und Berzelius (Annals of Philosophy. III. 244.) Versuche über dieses Metall bekannt gemacht.

Um dieses Metall darzustellen, scheidet man das Oxyd aus dem Lungsten oder weißem Scheelerz dadurch aus, daß man es fein pülvert, und mit drei Theilen Salpetersäure digerirt. Es bleibt ein gelbes Pulver zurück, das, nachdem es mit Wasser ausgewaschen worden, mit Ammonium wiederholt digerirt wird, so lange dieses noch etwas auflöst. Die ammonische Flüssigkeiten, die man vereinigt, bestehen aus dem Oxyd mit Ammonium verbunden. Aus dieser Verbindung schlägt man es durch Salpetersäure nieder, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, und glühet ihn in mäßiger Hitze, um das noch anhängende Ammonium fortzutreiben.

Aus dem Wolfram schieden die Herren d'Elhuyart das Oxyd auf die Art aus, daß sie den fein gepülverten Wolfram mit Salzsäure digerirten, welche das Eisen und Mangan auflöst. Das gelbe Pulver, welches zurückbleibt, wird wie in dem kurz vorher beschriebenen Prozeß mit Ammonium behandelt, und durch Zusatz von Salpetersäure zu der ammonischen Auflösung das Alkali gesättigt. Das Scheeloryd wird niedergeschlagen. In noch reichlicherer Menge erhält man es, wenn man die ganze Masse zur Trockene verdunstet, und sie unter der Muffel glühet, wodurch das salpetersaure Ammonium zersezt wird.

Die zuletzt genannten Chemisten bewirkten die Reduktion des Scheeloryds dadurch, daß sie es mit Del angefeuchtet in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Schmelztiegel

einem heftigen Feuer aussetzten. Nach Verlauf von zwei Stunden fanden sie ein Metallkorn, das 40 Gran wog und aus schwach zusammengefinterten Theilen bestand, auf dem Boden des Ziegels. Klaproth und andere Chemisten waren bei Wiederholung dieses Versuches weniger glücklich. Sie konnten nie ein geflossenes Korn erhalten, sondern es war eine mehr oder weniger stark zusammengebackene Masse, häufig eine Art metallischen Sandes. Kuprecht stellte durch einen, dem beschriebenen ähnlichen Prozeß das Scheelium in kleinen metallischen Kügelchen dar. Bucholz erhielt bei seinen Reduktionsversuchen das Scheelium im Zustande kleiner, sandartiger, stark metallisch glänzender Körner von hell eisengrauer Farbe, und nur wenige waren zu größeren Massen zusammengebacken. Guyton hingegen so wie die Herrn Allen und Aiken erhielten es als eine wohlgeflossene Masse. Herr Childern schmolz es durch den hohen Grad von Hitze, den er durch seine Batterie hervorbringen konnte.

1. Das Scheelium hat im metallischen Zustande eine hell stahlgraue Farbe. Bucholz fand, daß das bei seinen Reduktionsversuchen erhaltene Metall mit einem harten und glatten Körper stark gedrückt einen ziemlich starken Metallglanz annahm, und zugleich eine ungemeyne Härte und Sprödigkeit hatte.

2. Sein spezifisches Gewicht fanden die Herren d'Elbupart gleich 17,6; Allen und Aiken gleich 17,22; Bucholz 17,4, welches das arithmetische Mittel aus jenen beiden Angaben ist.

3. Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß es im hohen Grade unschmelzbar ist. Die zum Schmelzen desselben erforderliche Temperatur wird gleich 170° Wedg.

wood geschäht. Es scheint so wie die übrigen Metalle die Eigenschaft zu besitzen, bei dem Erkalten zu krystallisiren, denn das unvollkommene Metallkorn, welches Bauquelin und Hecht darstellten, enthielt eine große Menge kleiner Krystalle.

4. Mit dem Sauerstoffe verbindet sich das Scheelium in mehreren Verhältnissen.

Auf der höchsten Stufe der Oxydation hat das Scheels oxyd eine gelbe Farbe. Man erhält dieses Oxyd, wenn man einen Theil fein gepulverten Wolfram mit drei Theilen Salzsäure kocht. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Säure abgegossen, man läßt sie setzen, wo dann ein gelbes Pulver sich niederschlägt. Dieses wird in Ammonium aufgelöst, die Auflösung zur Trockene verdunstet, und einige Zeit der Rothglühhitze ausgesetzt. Der Rückstand ist das gelbe Oxyd im Zustande der Reinheit.

Oekonomischer ist das Verfahren, welches Bucholz angegeben hat, um dieses Oxyd darzustellen. Er mengt einen Theil fein gepulverten Wolfram mit zwei Theilen basischem, kohlensaurem Kali, erhält die Mischung eine Stunde lang in einem Schmelztiegel in Fluß, und rührt sie von Zeit zu Zeit um. Sie wird alsdann in einen kegelförmigen Ausguß gegossen. Ehe die Masse völlig erkaltet ist, wird sie gepulvert und wiederholt mit Wasser gekocht, bis dieses keinen Geschmack mehr annimmt. Die wässerigen Auflösungen werden vereinigt, und so lange als noch ein Niederschlag erfolgt, mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in kochendem, kohlensaurem Kali aufgelöst, durch Salpetersäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und auf Föschpapier getrocknet. Er ist reines höchst oxydirtes Scheelium.

Dieses hellgelbe Pulver ist ohne Geschmack und reagirt nicht im mindesten sauer. In Wasser, Weingeist und Säuren ist es unauflöslich. Für sich ist es unschmelzbar, wird durch starkes Glühen auf eine niedrigere Stufe der Drydation gebracht, und erscheint von blauer Farbe. Wird es mit Borax oder phosphorsaurem Ammonium geschmolzen, so ertheilt es ihnen eine blaue Färbung; mit Glasflüssen geschmolzen veranlaßt es die Bildung gelber oder blaugefärbter Gläser.

Von den ährenden Alkalien wird dieses Dryd leicht aufgelöst. Es werden krystallisirbare Verbindungen gebildet, aus deren Auflösungen die Säuren ein weißes Pulver niederschlagen. Dieses ist eine dreifache aus Scheeloryd, dem auflösenden Alkali und der fällenden Säure bestehende Verbindung. Eine solche war Scheele's Säure, die er für rein hielt, und an der er von der vorherrschenden Säure einen sauren Geschmack so wie Auflöslichkeit in Wasser bemerkte. Wird Scheele's vermeinte weiße Säure mit einer Säure gekocht, und das gelbe Pulver, welches dadurch erhalten wird, geglähet, so wird das reine gelbe Dryd erhalten.

Bringt man in die Auflösung der dreifachen Salze Eisen, Zink oder Zinn, und setzt man wenige Tropfen Salzsäure zu, so wird eine sehr reiche, blaue Farbe hervorgerufen.

Die Verbindungen des gelben Scheeloryds mit Alkalien und Erden sind farbenlos, und besitzen ein beträchtliches specifisches Gewicht. Sie sind feuerbeständig, wenn die Grundlage feuerbeständig ist. Vier dieser Verbindungen sind im Wasser auflöslich: die Verbindung des Scheeloryds mit Ammonium, Kali, Talkerde und Natrum. Sie haben

einen bitter metallischen Geschmack. Aus ihren Auflösungen schlagen Säuren die dreifache, früher erwähnte Verbindung nieder. Die Verbindung des Scheeloryds mit Kalkerde wird in der Natur angetroffen als Lungstein.

Auch mit den Metalloxyden verbindet sich das gelbe Scheeloryd.

Die krystallisirte Verbindung des gelben Oxyds mit Ammonium ist von Berzelius untersucht worden. Er fand in 100 Theilen derselben

Scheeloryd	88,80
Ammonium	5,63
Wasser	5,57
	<hr/>
	100,00

Die Eigenschaft, sich mit Alkalien zu verbinden, hat dieses Oxyd mit mehreren anderen Metalloxyden gemein, und es berechtigt uns nichts, dasselbe für eine Säure zu erklären.

Das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Oxyd fanden

	d'Elhuyart	Aiken	Bucholz	Berzelius
Scheelium	76	86,2	80	80,16
Sauerstoff	24	13,8	20	19,84
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100,0	100	100,00

Bucholz bemerkte die Erzeugung eines fohbraunen Oxyds, wenn das mit Ammonium verbundene Oxyd zum Theil reducirt wurde. Berzelius erhielt dasselbe Oxyd, indem er einen Strom Wasserstoffgas über das in einer Röhre bis zum Glühen erhitzte gelbe Oxyd streichen ließ.

Dasselbe hat eine fohbraune Farbe, ist sehr entzündlich, so daß es bei einer Temperatur, die weit unter dem Rothglühen ist, Feuer fängt, und dadurch in gelbes

Dryd übergeheth. Weder die Säuren noch Alkalien lösen es auf.

Nach Berzelius ist das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Dryd:

Scheelium	85,84
Sauerstoff	14,16
	<hr/>
	100,00

Das Scheelium auf der niedrigsten Stufe der Drydation hat eine bläulich schwarze Farbe, und wird bei der Reduktion des Metalles, wenn diese nicht weit genug fortgesetzt wurde, z. B. wenn die Verbindung des Scheeloryds mit Ammonium durch Hitze in einer Retorte zerseht wird; ferner bei Behandlung des gelben Dryds mit salzsaurem, mindest oxydirtem Zinn u. s. w. erhalten. D'Elhuyart erhielt es, indem er das gelbe Dryd mit Schwefel in einem bedeckten Tiegel schmolz.

Nach Berzelius ist das blaue Dryd von dem gelben nicht verschieden, und bildet mit den Grundlagen eben dieselben Verbindungen wie dieses.

5. Die Herren d'Elhuyart bewirkten zuerst eine Verbindung des Scheeliums mit Schwefel. Berzelius erhielt dieselbe, indem er einen Theil gelbes Scheeloryd mit vier Theilen Schwefelquecksilber unter einer Decke von Kohlenpulver in einem Schmelztiegel eine halbe Stunde lang einem heftigen Feuer aussetzte. Das Schwefel-Scheelium, welches gebildet wurde, war ein grauschwarzes Pulver, das mit polirtem Blutstein gerieben einen schön metallischen Glanz annahm.

Das Verhältniß der Bestandtheile fand Berzelius:

Scheelium	100,00
Schwefel	33,26

6. Die Verbindung des Scheelliums mit Phosphor hat Pelletier zwar dargestellt, allein nicht näher untersucht.

7. Wird Scheelium in gasförmiger Chlorine erhitzt, so verbrennt es mit dunkelrothem Lichte, und verwandelt sich (nach J. Davy) in eine orangefelbe flüchtige Substanz, die durch Wasser in gelbes Scheeloryd und in Salzsäure zerlegt wird.

8. Die Schwefelsäure und Salzsäure wirken auf das metallische Scheelium nicht; die Salpetersäure verwandelt es in gelbes Dryd, ohne jedoch etwas davon aufzulösen.

Verzelius bestimmte das Gewicht eines Massentheils Scheelium gleich 1207,69; das des zweiten Dryds gleich 1407,69 und das des höchstoxydirten Scheelium gleich 1507,69.

Siebenter Abschnitt.

Von dem Mangan.

Lange Zeit scheint man die Manganerze mit den Eisenerzen verwechselt zu haben. Pott (misc. Berol. N. VIII.) machte bei seiner Untersuchung des Braunsteins oder natürlichen Manganoryds im Jahre 1740 zuerst die Bemerkung, daß oft kaum eine Spur von Eisen in ihm enthalten sey, und Kaim (de metallis dubiis, Viennae 1770. S. 48.) behauptete 1770 das Daseyn eines eigenthümlichen Metalles in diesem Erze. Durch die musterhaften