

Bestimmung wird das Chrom gewöhnlich als Chromoxyd gewogen, seltener als Bleichromat oder Baryumchromat. Die Chromsäure kann man auch durch maassanalytische Methoden bestimmen.

## 47. Molybdän.

Mo = 96.03.

Im Alterthum bezeichnete man als Molybdän ( $\mu\omicron\lambda\omicron\beta\delta\omicron\varsigma$ , Blei) verschiedene wirklich bleihaltige Mineralien, dann aber auch bleihähnliche, weiche und abfärbende Substanzen, wie Wasserblei oder Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , und Reissblei oder Graphit. Diese beiden Mineralien untersuchte Scheele 1778 und 1779, und stellte dabei ihre Verschiedenheit fest; den Molybdänglanz führte er vermittelst Salpetersäure in die Molybdänsäure über, eine weisse, erdartige Substanz, deren Reduction zu Metall bald darauf gelang. Von dem zweiten wichtigeren Vorkommen des Molybdäns in der Natur, dem Gelbbleierz,  $\text{MoO}_4\text{Pb}$ , zeigte Klaproth 1797, dass es molybdänsaures Bleioxyd sei.

Das Molybdän wird aus seinen Oxyden oder Chloriden durch Reduction mit Wasserstoff im Porzellanrohr bei Rothglut isolirt, oder indem man im Kohlentiegel ein Gemisch von Molybdänoxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen solange erhitzt, dass das Metall nur theilweise geschmolzen ist. Man erhält es als stahlgraues, nur schwierig schmelzbares Pulver, oder bei sehr hohen Temperaturen als silberglänzenden, harten Regulus vom spec. Gew. 9.1. Es ist hämmerbar und schmiedbar wie Eisen. An der Luft oxydirt es sich bei beginnender Rothglut erst zu braunem, dann zu blauem Oxyd und schliesslich zu Molybdäntrioxyd  $\text{MoO}_3$ . Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Molybdän nicht angegriffen, dagegen leicht von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Es nimmt Kohlenstoff auf und gibt im elektrischen Ofen mit überschüssiger Kohle ein krystallisirtes Carbid  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Molybdänmonoxyd,  $\text{MoO}$ . Sein schwarzes Hydrat entsteht aus Dichlorid mit  $\text{KOH}$ .

Molybdänsesquioxyd,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ . Lässt sich aus dem Trioxyd durch vorsichtige Reduction im Wasserstoffstrom gewinnen. Beim Digeriren einer farblosen Lösung des Trioxyds in Salzsäure mit Zink erhält man, unter Durchgang durch intermediäre Molybdänmolybdate, welche intensiv blaue und grüne Färbung zeigen, eine braune Flüssigkeit (für Molybdän charakteristische Reaction). In dieser dunkelbraunen Lösung befindet sich ein Salz des Molybdänsesquioxyds und mit Ammoniak wird daraus braunschwarzes Oxydhydrat,  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{H}_6$ , ausgefällt. Daraus entsteht beim Erhitzen unter Luftabschluss tiefschwarzes Sesquioxyd, als Pulver von metallischem Aussehen.

Molybdändioxyd,  $\text{MoO}_2$ . Aus Lösungen des Tetra- oder Pentachlorids (für welches letztere man keine entsprechende Oxydationsstufe kennt) fällt mit Ammoniak Molybdäntetraoxydhydrat,  $\text{MoO}_4\text{H}_4$ , als brauner Niederschlag, in Wasser in geringer Menge mit gelbrother Färbung und schwach saurer Reaction löslich. Das Oxydhydrat hinterlässt beim Erhitzen im Vacuum reines Dioxyd,  $\text{MoO}_2$ , welches auch auf anderen Wegen erhältlich ist: tief blauviolette Nadeln, indifferent gegen Kalilauge und Salzsäure, mit Salpetersäure in Trioxyd übergehend.

Molybdäntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid,  $\text{MoO}_3$ . Das Trioxyd bildet den wichtigsten Ausgangspunkt für die übrigen Molybdänverbindungen. Man stellt es gewöhnlich durch Rösten des Molybdänglanzes oder Behandlung desselben mit Salpeter-



säure dar, krystallisirt zur weiteren Reinigung das Ammoniumsalz um und glüht dasselbe. Molybdänsäureanhydrid,  $\text{MoO}_3$ , ist ein lockeres weisses Pulver, färbt sich gelb bei stärkerem Erhitzen und schmilzt zu einer rothgelben Flüssigkeit. In Wasser löst es sich nur äusserst schwierig, dagegen leicht in Alkalien oder Ammoniak unter Salzbildung: Kaliummolybdat,  $\text{MoO}_4\text{K}_2$ , kleine zerfliessliche Krystalle; Ammoniummolybdat  $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ , wird durch Alkohol in kleinen Prismen ausgefällt, während beim Verdampfen seiner Lösung das gewöhnliche Ammoniumheptamolybdat,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ , in hexagonalen Prismen anschießt. Derartige Polymolybdate gibt es sehr viele, wie z. B. Kaliumdimolybdat,  $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ; Kaliumtrimolybdat,  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; u. s. w. Das in der Natur vorkommende unlösliche Bleimolybdat oder Gelbbleierz,  $\text{MoO}_4\text{Pb}$ , krystallisirt in gelben, glänzenden, quadratischen Krystallen.

Aus den löslichen Molybdaten scheidet sich beim vorsichtigen Hinzufügen von Salz- oder Salpetersäure die Molybdänsäure,  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ , in glänzend weissen, im Wasser kaum löslichen Krystallblättchen aus, die sich bei weiterem Zusatz der genannten Säuren wieder lösen. Vermischt man eine derartige aus Ammoniummolybdat erhaltene salpetersaure Lösung mit Phosphorsäure oder der sauren Auflösung eines Phosphats, indem man einen Ueberschuss dieser letzteren sorgfältig vermeidet, so scheidet sich je nach der Concentration sofort oder nach einiger Zeit ein canariengelber, krystallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat aus, dessen Zusammensetzung sehr annähernd der Formel  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 + 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Dieser Niederschlag ist in überschüssigem salpetersaurem Ammoniummolybdat ganz unlöslich, und daher zum qualitativen Nachweis, wie zur quantitativen Bestimmung der Phosphate in saurer Lösung vorzüglich geeignet. Man kann die mit etwas saurem Ammoniummolybdat gewaschene Fällung wieder in Ammoniak lösen und dann mit „Magnesiainmixtur“ als Ammoniummagnesiumphosphat die Phosphorsäure zur definitiven Wägung abscheiden. — Durch Kochen des Ammoniumphosphormolybdats mit Königswasser resultirt Phosphormolybdänsäure  $\text{OP}(\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OH})_3$  gelbe triline Prismen (Reagens auf Alkaloide).

Molybdändichlorid,  $\text{MoCl}_2$ . Beim Glühen in einem Kohlendioxidstrom zerfällt das Sesquichlorid ( $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 = \text{MoCl}_2 + \text{MoCl}_4$ ), wobei das Dichlorid ( $\text{MoCl}_2$ ) als amorphes blassgelbes, luftbeständiges und schwer flüchtiges Pulver zurückbleibt. In Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich, wird aber von Salzsäure aufgenommen und krystallisirt daraus in wasserhaltigen, glänzend gelben Nadeln.

Molybdäntrichlorid oder Sesquichlorid,  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$ , wird durch Reduction des Pentachlorids im Wasserstoffstrome bei  $250^\circ$  als eine dem rothen Phosphor ähnliche Masse oder in kupferrothen Lamellen gewonnen. Die luftbeständige Substanz löst sich in kaltem Wasser nicht, wird aber von kochendem zersetzt. Wärme spaltet es in Di- und Tetrachlorid.

Molybdäntetrachlorid,  $\text{MoCl}_4$ . Sublimirt beim Erhitzen des Sesquichlorids im Kohlendioxidstrome als braunes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. An der Luft zerfliesst es zu einer braunen Lösung und scheint sich auch bei der Verflüchtigung theilweise zu zersetzen.

Molybdänpentachlorid,  $\text{MoCl}_5$ . Man erhält diese höchste Chlorirungsstufe des Molybdäns bei anhaltendem Erhitzen von reinem Molybdän in trockenem Chlorgas als schwarze, strahlig krystallinische Substanz, die bei  $194^\circ$  schmilzt und bei  $268^\circ$  siedet. Die rothen Dämpfe haben die normale Dichte für  $\text{MoCl}_5$ . In absolutem Alkohol oder Aether löst sich das Pentachlorid unter Färbung; an feuchter Luft raucht es und zerfliesst zu einer braunen, wässrigen Flüssigkeit.

Man kennt mehrere Oxychloride des Molybdäns, namentlich  $\text{MoOCl}_4$ , grüne, sehr leicht flüchtige Krystalle, und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , in denen die Sechswerthigkeit zu Tage tritt.

Molybdändisulfid,  $\text{MoS}_2$ , findet sich als Molybdänglanz oder Wasserblei in rüthlichgrauen hexagonalen Krystallen oder in derben Massen vom spec. Gew.  $4.6-4.9$ , die grau abfärben und wegen ihrer Aehnlichkeit mit Graphit früher lange mit diesem identificirt wurden. Es entsteht aus dem Trisulfid beim Glühen unter Luftabschluss.



mals sehr stark im Wasserstoffstrome, dann erhält man nahezu reines, glänzend stahlgraues Metall vom spec. Gew. 7.06. An der Luft erhitzt verbrennt das Niob; in Salzsäure, Salpetersäure oder deren Mischung löst sich das Metall zwar kaum, leicht aber in warmer concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit.

Niobdioxyd,  $Nb_2O_5$ , durch Erhitzen von Kaliumnioboxyfluorid,  $NbOF_3 \cdot 3KFl$  mit Natrium und Ausziehen der Masse mit Wasser, als schwarzes, luftbeständiges Pulver.

Niobtetroxyd,  $Nb_2O_4$ , bläuliches dunkles Pulver, aus Pentoxyd beim starken Glühen in Wasserstoff. Verbrennt wie das vorige, stark erhitzt, zu Pentoxyd.

Niobpentoxyd,  $Nb_2O_5$ , wird am bequemsten aus dem tantalfreien grönländischen Columbit dargestellt. Weisses, in der Hitze sich gelb färbendes, nicht schmelzbares Pulver vom spec. Gew. 4.5. Niobsäure wird aus dem Oxychlorid oder Pentachlorid mit Wasser, sowie aus den Alkalisalzen durch Säuren abgeschieden; von ihr und den Polyniobsäuren leiten sich die Niobate ab, z. B. Kaliumhexaniobat  $Nb_6P_{19}K_8 + 16H_2O$ .

Niobtrichlorid,  $NbCl_3$ , aus den Dämpfen des Pentachlorids beim Durchleiten durch glühende Röhren. Jodähnliche, mit Wasser sich nicht zersetzende Krystallkrusten, die eigenthümlicher Weise durch Erhitzen in Kohlendioxydgas in Nioboxychlorid übergehen:  $NbCl_3 + CO_2 = NbOCl_3 + CO$ .

Niobpentachlorid,  $NbCl_5$ , durch Einwirkung von Chlor auf eine Mischung von Pentoxyd und Kohle in gelben Krystallen, die bei  $194^\circ$  schmelzen und bei  $240.5^\circ$  siedend.

Nioboxychlorid,  $NbOCl_3$ , farblose Krystallmasse, bei Rothglut verdampfend.

Entsprechende Verbindungen erhält man mit Brom und Fluor; das Nioboxyfluorid,  $NbOF_3$ , bildet mit anderen Fluoriden Doppelsalze, z. B.  $NbOF_3 \cdot 3FlK$ .

## 52. Didym.

Neodym  $Nd, 140.8(?)$  und Praseodym  $Pr, 143.6(?)$ .

Das Didym wurde 1842 als Begleiter des Cers und Lanthans (woher sein Name,  $\delta\iota\delta\upsilon\mu\omicron\varsigma$ , Zwillinge) von Mosander aufgefunden, und lange Zeit als einheitlicher Grundstoff betrachtet. Das Metall hat einen Stich in's Gelbliche, das spec. Gew. 6.54; es ist härter als Cerium. Es verbrennt leicht und mit hellstem Glanze.

Didymtrioxyd,  $Di_2O_3$ , bläuliche Masse;  $Di(OH)_3$ , voluminöser, blassrother Niederschlag. Dem Trioxyd entsprechen rosafarbene Didymsalze, deren Lösungen durch dunkle Absorptionsspectren ausgezeichnet sind, welche zusammenfallen mit den Emissionsspectren, die das Oxyd beim starken Glühen entsendet, ohne sich zu verflüchtigen.

Didympentoxyd,  $Di_2O_5$ , aus dem Nitrat im Sauerstoffstrome, braun gefärbt und unter Sauerstoffaustritt leicht wieder in das Trioxyd übergehend.

Neuere Untersuchungen stellen jedoch die chemische Individualität des, nach Aufindung des nordcarolinischen Monazits leichter zugänglich gewordenen Grundstoffs in Frage.

Durch fractionirte Krystallisation der Doppelnitrate zerlegte Auer v. Welsbach 1885 das Didym in seine Componenten, die beiden neuen Elemente Neodym 140.8 und Praseodym 143.6. Die Salze derselben geben zwei von einander verschiedene Absorptionsspectren, welche mit einander vereinigt das Absorptionsspectrum der alten Didymsalze geben. Auch die Funkenspectren des Neodyms und Praseodyms sind ganz verschieden. Die Salze des Neodyms sind blauroth, diejenigen des Praseodyms apfelgrün. Für beide Elemente waren in grösseren Präparaten in Chicago ausgestellt je das Suboxyd, Hydrat, Peroxyd, Hydrocarbonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Oxalat, Phosphat, Ammoniumdoppelnitrat und Ferrocyanür. Neuerdings ist der völlig elementare Charakter auch des Neodyms und Praseodyms wieder angezweifelt worden, da Präparate derselben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien nicht immer dieselben Absorptionsstreifen geben.