

Molybdäntrisulfid, MoS_3 . Wird aus concentrirten Molybdatlösungen gefällt, wenn man mit H_2S sättigt und Salzsäure zufügt; brauner Niederschlag, der sich in Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfomolybdaten, wie MoS_4K_2 , löst.

Molybdäntetrasulfid, MoS_4 , voluminöser braunrother Niederschlag gleichfalls als Sulfosäureanhydrid fungirend, indem er die „Persulfomolybdate“, wie z. B. MoS_5KH , bildet. Die aus einer solchen Salzlösung abgeschiedene freie Persulfomolybdänsäure zerfällt in Tetrasulfid und Schwefelwasserstoff.

Für analytische Zwecke ist das Trioxyd (s. o.) die wichtigste Molybdänverbindung.

48. Wolfram.

$W = 184.1$.

In der Natur findet sich das Wolfram in Form wolframsaurer Salze, namentlich als gelber bis rother, quadratischer Tungstein oder Scheelit, WO_4Ca ; als schwarzbrauner, monocliner Wolframit (von Agricola „lupi spuma“ genannt), $\text{WO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})$; als quadratischer Scheelbleispath, WO_4Pb ; u. s. w. Scheele zeigte 1781, dass der Tungstein das Kalksalz einer eigenthümlichen Säure sei und 1783 beobachteten die Brüder d'Elhujar, dass der Wolfram dieselbe Säure enthält wie der „Scheelit“, jedoch in Verbindung mit Eisen und Mangan. Die letztgenannten Forscher waren auch im Stande, das Metall zu reduciren, welches den Namen Wolfram behielt.

Das Wolfram wird im Grossen dargestellt und findet Verwerthung in der Stahlindustrie, da der etwa 8 Proc. W enthaltende Wolframstahl sehr zähe und hart ist; isolirt wurde eine Eisenwolframlegirung FeWO_2 in äusserst harten hexagonalen Krystallen. Das reine Metall gewinnt man durch Reduction seiner Oxyde oder Chloride im Wasserstoffstrom (auch vermittelt Kohle im elektrischen Ofen) als glänzend stahlgraues, hartes und schwer schmelzbares Pulver, vom spec. Gew. 19.13. Mit Sauerstoff verbindet es sich bei höherer Temperatur zu Trioxyd WO_3 , mit Chlor zu Hexachlorid WCl_6 . Salpetersäure gibt WO_3 .

Wolframdioxyd, WO_2 , wird aus dem Trioxyd entweder mit Wasserstoffgas als braunes Pulver erhalten, oder mit Salzsäure und Zink in kupferrothen Blättchen; als Zwischenproduct dieser Reduction bildet sich ein intermediäres blaues Oxyd.

Wolframtrioxyd, WO_3 , scheidet man aus den wolframsauren Salzen, z. B. aus sehr fein gepulvertem Wolframit durch Digestion mit Salpetersalzsäure als citronengelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver ab. Man wäscht dieses gut aus, löst in Ammoniak, dampft zur Krystallisation ein und bekommt durch Glühen des Ammoniaksalzes Wolframtrioxyd. Beim Erhitzen nimmt dieses dunkle Farbe an und schmilzt in einem starken Gebläsefeuer; im Chlorwasserstoffstrome lässt es sich verflüchtigen. In Alkalien löst sich das Trioxyd unter Bildung von Wolframat: WO_4K_2 bildet feine Nadeln; $\text{WO}_4\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ rhombische, leicht verwitternde Tafeln. Aus diesen Salzlösungen fällt mit Säuren in der Kälte weisses Säurehydrat, $\text{WO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, in der Wärme gelbe Wolframsäure WO_4H_2 , die sich aus Flusssäure umkrystallisiren lässt. Neben den normalen Salzen kennt man noch eine Reihe von Polywolframat, $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, u. s. w. Von diesen wird das sogenannte Natriumparawolframat, $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{10} + 28\text{H}_2\text{O}$, im Grossen gewonnen, und zum Imprägniren von Holz und Geweben als Feuerschutzmittel benutzt, wozu es für die verschiedenartigsten Stoffe wegen seiner Indifferenz sehr geeignet erscheint.

In ganz ähnlicher Weise wie die Molybdänsäure, verbindet sich die Wolframsäure mit Phosphorsäure zu complicirten Doppelverbindungen. Auch Kieselwolframsäuren, wie $12 \text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind dargestellt worden. Eine Verbindung von Natriumdiwolframat mit Wolframdioxyd, $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{WO}_3$, bildet goldglänzende Würfel und wird wegen ihrer prächtigen Farbe als „Wolframbronze“ bezeichnet.

Mehrere Chloride des Wolframs sind bekannt.

Wolframdichlorid, WCl_2 , hellgraue, an feuchter Luft sich zersetzende Masse, beim vorsichtigen Erhitzen von WCl_4 in H_2 , oder von WCl_6 in CO_2 entstehend.

Wolframtetrachlorid, WCl_4 , aus den höheren Chloriden darstellbar, graubraune krystallinische Substanz; zerfällt in der Wärme ohne zu schmelzen in flüchtiges Pentachlorid und zurückbleibendes Dichlorid; liefert mit Wasser sofort Dioxyd und Salzsäure.

Wolframpentachlorid, WCl_5 , durch wiederholte Destillation des Hexachlorids im Wasserstoffstrom und zuletzt in CO_2 . Glänzend schwarze Nadeln. Smp. 248° ; Sdp. 275.5° . Die Dampfdichte entspricht WCl_5 . Zersetzt sich mit Wasser hauptsächlich ins intermediäre blaue Oxyd mit ClH .

Wolframhexachlorid, WCl_6 , bildet sich beim Erhitzen des Wolframs in vollkommen trockenem und luftfreiem Chlor. Schwarzviolette Krystallmasse, Smp. 275° ; Sdp. 347° . Die Dampfdichte (13.16 bei 350°) ergibt die Formel WCl_6 . Mit Wasser entsteht das Trioxyd.

Wolframdioxydchlorid, WO_2Cl_2 , bildet hellgelbe vierseitige Blättchen und ein Wolframtetrachlorid, WOCl_4 (aus $\text{WO}_3 + 2 \text{WCl}_6 = 3 \text{WOCl}_4$); prächtigrothe Prismen; Smp. 210° ; Sdp. 227.5° .

Weniger kennt man die Verbindungen des Wolframs mit anderen Halogenen.

Wolframdisulfid, WS_2 , metallglänzendes Pulver, entsteht durch Reduction im Wasserstoffstrom aus dem Wolframtrisulfid, WS_3 ; dieses letztere wird aus den Auflösungen des Trioxyds in Alkalisulfiden durch Salzsäure als brauner Niederschlag gefällt, der ganz die Eigenschaften eines Sulfosäureanhydrids besitzt und sich daher in Schwefelalkalien unter Bildung krystallisirbarer Salze leicht wieder löst.

49. Uran.

$\text{U} = 239.4.$

Das Uran, welches unter den bekannten Elementen das höchste Atomgewicht besitzt, findet sich nur selten, vorzugsweise im meist amorphen, schwarzen Uranpecherz (Pechblende) als Uranoxydoxydul, $\text{U}_3\text{O}_8 = 2 \text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$, mitunter auch als Phosphat, Arseniat oder Sulfat. Der Pechblende wurde mehrfach anderweitige Zusammensetzung zugeschrieben, bis Klaproth 1789 darin ein neues Metall entdeckte, welches seinen Namen von dem 1781 beobachteten Planeten Uranus erhielt. Von einer Reihe der erfahrensten Chemiker wurde das Urandioxyd, UO_2 , welches beim Erhitzen der höheren Uranoxyde mit reducirenden Substanzen entsteht, für das metallische Element selbst gehalten, bis Pélégot 1841 das letztere wirklich darstellte.

Man gewinnt das metallische Uran durch Zusammenschmelzen des Tetrachlorids UCl_4 (1 Thl.) mit Natrium (0.66 Thl.) und Chlorkalium (2 Thle.) unter einer Decke von Chlorkalium in einem Porzellantiegel, der in einem mit Kohlenpulver nachgefüllten Graphittiegel steht; schliesslich wird die Temperatur bis zum Schmelzen des Metalls erhöht. Durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelsalzes $\text{UCl}_4 \cdot 2 \text{NaCl}$ erhält man fein zertheiltes Metall. Am bequemsten erhält man neuerdings Uran durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens.