IX. *Ueber die Zusammensetzung des Wolframs;
vom Grafen Franz Schaffgotsch.*

Wenn ich im Folgenden an die Stelle der herrschenden Ansicht, welche das Mineral Wolfram als ein neutrales Wolframiat von Eisen- und Manganoxydul betrachtet, eine andere zu setzen suche, wonach das mit dem gedachten Erze gleichnamige Metall sich darin im Zustande niederer Oxydation befinden würde, so sehe ich mich hiezu durch eine Reihe analytischer Versuche veranlaßt, welche, obgleich zunächst nur in der Absicht an gestellt, das bei den Wolframen verschiedener Fundorte vorkommende Schwanken des Eisen- und Manganoxydulgehaltes aufzuklären, mich doch bald mit zwei besonderen Umständen bekannt machten, welche ohne Zweifel für die Kenntniß der chemischen Natur des Wolframs von größerer Wichtigkeit sind, als die wechselseitige Vertretung zweier als isomorph längst nachgewiesenen Basen.

Diese besonderen Umstände sind: 1) daß die Summe der Basen stets größer gefunden wurde, als sie in einem neutralen wolframsauren Doppelsalz von Eisenoxydul und Manganoxydul seyn kann; 2) daß auch mehr Wolframsäure erhalten wurde, als die Theorie voraussetzt, woraus sich ein Totalüberschuß von mehreren Procenten ergab. Dieses allgemeine Resultat, verbunden mit den speciellen Zahlenangaben der Analysen deutet, wie wir sehen werden, unverkennbar darauf hin, daß der Wolfram nicht Wolframsäure, sondern Wolframoxyd enthalte, und erstere bei der Analyse nur durch Oxydation aus letzterem sich bilde.

Was nun die Analyse selbst betrifft, so wurde, so-

bald es nicht darauf ankam, die Quantität der Säure zu bestimmen, das feingepulverte Mineral mit der ungefähr dreifachen Menge von kohlensaurem Natron geschmolzen, das nach dem Auswaschen zurückbleibende Gemenge der Oxyde von Eisen und Mangan in Salzsäure gelöst, und die Scheidung beider Metalle auf die bekannte Weise mittelst Aetzammoniaks und bernsteinsäuren Ammoniaks bewerkstelligt. Da durch Säuren weder aus dem wolframsauren Natron die Wolframsäure noch aus dem correspondirenden Schwefelsalz das Wolframsulfid nur einigermaßen vollständig gefällt werden kann, so mußte ich zur Bestimmung der Wolframsäure eine andere, zwar im höchsten Grade langwierige, aber sichere Methode wählen. Es wurde nämlich das möglichst feine Wolframpulver durch anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Hierbei muß man die Säure sehr oft erneuern, und darf die Operation nicht eher für beendet halten, als die Farbe der abgeschiedenen Wolframsäure rein citronengelb ist; denn die zuvor auftretende grüne Farbe, welche wohl auf einer Einnengung des blauen intermediären Oxydes ¹⁾ beruht, macht die Erkennung des noch unzersetzten Mineralpulvers unmöglich. Aus der von der Wolframsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde, nach vollständiger Sättigung durch Ammoniak, das Eisen und das Mangan gefällt, und das von den Schwefelmetallen Abfiltrirte zur Trockniss eingedampft, um durch Glühen des Rückstandes den in der Salzsäure gelöst gebliebenen geringen Antheil der Wolframsäure zu gewinnen. Ich habe auch versucht, den Wolfram mit Chlorcalcium zu schmelzen, und aus der so gebildeten wolframsauren Kalkerde die Säure durch Chlorwasserstoffsäure abzuscheiden, was sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen liefs.

1) Wolframpulver, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt eine indigblaue Flüssigkeit, die sich an der Luft entfärbt und weißliche Flocken absetzt.

Gehen wir jetzt zu den einzelnen Analysen über.

A. Wolfram von Monte Video, spec. Gewicht ¹⁾ = 7,544.

Ich schmolz 2,380 Grm. des Minerals mit 11 Grm. kohlensaurem Natron, und erhielt 0,510 Grm. Eisenoxyd, 0,1277 Grm. Manganoxoxydul, woraus sich 19,24 Proc. Eisenoxydul und 4,97 Proc. Manganoxdul ergeben. Zwischen beiden Oxydulen ist das Sauerstoffverhältniß wie 4,379 : 1,114, d. h. ungefähr $\approx 4 : 1$. Zwischen dem dritten Bestandtheil des Wolframs und den beiden Oxydulen ist das Sauerstoffverhältniß natürlich ein ganz verschiedenes, je nachdem man die fehlenden 75,89 Proc. für Wolframsäure oder für Wolframoxyd nimmt. Im ersten Falle verhält sich die Sauerstoffmenge des durch den Verlust gefundenen Bestandtheils zur Summe des Sauerstoffs in den Oxydulen wie $15,332 : 5,493 = 2,77 : 1$, im andern Falle wie $10,973 : 5,493 = 2,00 : 1$. Man sieht, wie günstig diese Zahlen der Annahme von Wolframoxyd im Wolfram sind. Die chemische Formel für das gedachte Mineral von Monte Video ist dann $Mn\ddot{W} + 4Fe\ddot{W}$.

B. Wolfram von Ehrenfriedersdorf.

Die Zerlegung geschah nach obiger Weise, und gab für 2,456 Grm. Wolfram 0,524 Grm. Eisenoxyd und 0,125 Grm. Manganoxoxydul. Hieraus folgen 19,16 Proc. Eisenoxydul und 4,74 Proc. Manganoxydul. Die Sauerstoffmengen beider Basen verhalten sich wie 4,362 : 1,062, oder nahe wie $4 : 1$. Die fehlenden 76,10 Proc. enthalten, als Wolframsäure berechnet, 15,392, als Wolframoxyd berechnet, 11,004 Sauerstoff, woraus sich zwischen elektronegativen und elektropositiven Bestandtheilen des Wolframs ein Sauerstoffverhältniß wie 2,84 : 1 im einen und wie 2,03 : 1 im andern Fall ergibt. Dieser Wolfram ist also mit dem vorigen identisch, und wird ebenfalls durch die Formel $Mn\ddot{W} + 4Fe\ddot{W}$ bezeichnet.

1) Die völlige Genauigkeit der spec. Gewichte will ich nicht verbürgen.

C. Wolfram von Chanteloupe, spec. Gewicht = 7,437
bei 11° C.

Es wurden 3,333 Grm. des Minerals mit kohlensaurem Natron geschmolzen, und daraus erhalten 0,6595 Grm. Eisenoxyd und 0,222 Grm. Manganoxoxydul, oder 17,81 Proc. Eisenoxydul und 6,20 Proc. Manganoxdul. Die Sauerstoffmengen der Oxydule stehen im Verhältniß von 4,055 : 1,390 oder ungefähr 3 : 1. Die Menge des dritten Bestandtheils im Wolfram, aus dem Verlust berechnet, ist 75,99 Proc. mit 10,987 Sauerstoff, wenn wir ihn als Wolframoxyd betrachten. Dieß giebt zwischen letzterem und den Basen ein Verhältniß des Sauerstoffs, wie 2,02 : 1; unter Voraussetzung von Wolframsäure verhielte sich ihr Sauerstoff zu dem der Basen wie 15,370 : 5,445 = 2,82 : 1. Diese Analyse, welche zu der Formel $Mn \ddot{W} + 3Fe \ddot{W}$ berechtigt, wurde durch zwei andere Zerlegungen bestätigt, von denen die erste mittelst kohlensauren Natrons, die andere mittelst kochender Chlorwasserstoffsäure geschah; und zwar gab die erste Analyse für 2,941 Grm. Wolfram 0,53908 Grm., oder 18,33 Proc. Eisenoxydul und 0,16675 Grm. oder 5,67 Proc. Manganoxdul, bei der zweiten aber wurden aus 0,9975 Grm. Wolfram erhalten 0,17665 Grm. = 17,71 Proc. Eisenoxydul, ferner 0,06274 Grm. oder 6,29 Proc. Manganoxdul und 0,803 Grm. oder 80,52 Proc. Wolframsäure, im Ganzen also 104,52 Procent. Nach der Theorie müssen 100 Theile der Verbindung $Mn \ddot{W} + 3Fe \ddot{W}$, falls sich das darin befindliche Wolframoxyd zu Wolframsäure oxydirt, 105,48 Theile geben, was bis auf ein Procent mit der Erfahrung übereinstimmt.

D. Wolfram von Zinnwald, spec. Gewicht = 7,191 ¹⁾).

Es wurden zunächst fünf Analysen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron angestellt, um die Menge

1) Somit ist der manganhaltigste Wolfram der specifisch leichteste, obgleich das metallische Mangan nach John schwerer als Eisen ist.

der Basen zu bestimmen. Bei der ersten Analyse lieferten 2,9625 Grm. Wolfram 0,315 Grm. Eisenoxyd und 0,4815 Grm. Manganoxoxydul, was einen Gehalt von 9,55 Proc. Eisenoxydul und 15,12 Manganoxoxydul giebt. Das Sauerstoffverhältniß zwischen den Oxydulen ist wie 2,173 : 3,392 oder beinahe wie 2 : 3. — Bei der zweiten Analyse erhielt ich aus 2,6755 Grm. Wolfram 0,283 Grm. Eisenoxyd, d. h. 9,49 Proc. Eisenoxydul und 0,427 Grm. Manganoxoxydul, d. h. 14,85 Procent Manganoxoxydul. Diefs stimmt nahe mit dem Obigen überein, und zeigt ein Sauerstoffverhältniß des Eisenoxyduls zum Manganoxoxydul an, wie 2,160 : 3,330, was sich der Proportion 2 : 3 noch mehr nähert.

Die dritte und vierte Analyse, beide unvollständig, lieferten 9,50 Proc. Eisenoxydul und 14,57 Proc. Manganoxoxydul.

Die fünfte Analyse, angestellt mit 3,0895 Grm. Wolfram, mißglückte in sofern, als das Eisenoxyd sehr manganhaltig niedergeschlagen wurde, und deshalb auf Kosten des Manganoxoxyduls zu schwer ausfiel; es wog nämlich das erstere 0,374 Grm. (10,88 Proc. Eisenoxydul) und das letztere 0,443 Grm. (13,25 Proc. Manganoxoxydul). Somit läßt sich nur die Summe beider Basen zu 24,13 Proc. angeben. Setzt man im Zinnwalder Wolfram $9\frac{1}{2}$ Proc. Eisenoxydul voraus, so steigt die Berechnung der Summe auf 24,17 Proc., also um eine zu vernachlässigende Gröfse.

Kehren wir nun zu den beiden ersten Analysen zurück, um das Sauerstoffverhältniß zwischen dem Wolframoxyd und den beiden Basen zu untersuchen. Es enthalten 75,33 Proc. Wolframoxyd 10,892 Sauerstoff und 75,66 Wolframoxyd 10,939 Sauerstoff; daher ist das zu ermittelnde Ver-

Aehnlich bei den kohlensauren Salzen, da der Manganspath (spec. Gew. = 2,4—2,6) leichter ist als der Eisenspath (spec. Gew. = 2,6—2,9). Nach Bergman und nach Hielm ist das Mangan allerdings leichter als Eisen.

hältniß $10,892 : 5,65 = 1,96 : 1$ nach der ersten und $10,939 : 5,490 = 1,99 : 1$ nach der zweiten Analyse. Enthielte der Wolfram Wolframsäure, so wären die Sauerstoffverhältnisse wie $2,74 : 1$ und wie $2,79 : 1$. Aus dem Bisherigen folgt, daß sich der Wolfram von Zinnwald durch die Formel $2\text{Fe}\ddot{\text{W}} + 3\text{Mn}\ddot{\text{W}}$ ausdrücken läßt, und eine Verbindung dieser Art muß nach der Rechnung 81,19 Proc. Wolframsäure geben. Es wurden zwei Versuche gemacht, die Quantität dieser Säure zu bestimmen, der erste durch Zersetzung des Minerals mittelst Salzsäure, der andere mittelst Chlorcalciums.

Von 0,9975 Grm. Wolframpulver blieben, nach sehr anhaltendem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und nach dem Abfiltriren des Gelösten, 0,795 Grm. oder 79,69 Proc. zurück. Die aus dem Abfiltrirten auf bekannte Weise nachträglich gewonnene Säure ging leider verloren, so daß ich sie weder auf Zinnoxid oder andere elektronegative Gemengtheile prüfen, noch ihr Gewicht bestimmen konnte; dem Anschein nach mochten es ein Paar Centigramme seyn.

Durch Schmelzen mit Chlorcalcium und Zersetzung der wolframsauren Kalkerde erhielt ich aus 2,364 Grm. Wolfram 1,9505 Grm. oder 82,51 Proc. Wolframsäure.

Die Ergebnisse der einzelnen Analysen sind gröfserer Uebersichtlichkeit wegen am Schlusse der Abhandlung in Tabellenform zusammengestellt.

Der Wolfram ist schon oft in chemischer Hinsicht untersucht worden, namentlich von Berzelius, Vauquelin und Richardson; ich glaube mich nicht entschuldigen zu müssen, wenn ich nur die Arbeit des erstgenannten Chemikers berücksichtige, um zu zeigen, daß die von ihm gewonnenen Resultate meiner Ansicht von der Zusammensetzung des Wolframs nicht nur nicht widersprechen, sondern ganz besonders günstig sind. Berzelius ¹⁾ untersuchte einen Wolfram von Godolphins-

1) Schweigg. XVI.

Ball in Cumberland, und zwar zu einer Zeit, wo die Zusammensetzung der Manganoxyde noch nicht so genau bekannt war, als jetzt; er fand bei der ersten Analyse 1,25 Proc. Kieselerde, 18,32 Eisenoxydul und 6,22 (corrigirt = 6,43) Manganoxydul; bei der zweiten Analyse 2,10 Proc. Kieselerde, 17,59 Proc. Eisenoxydul und 5,64 (corrigirt = 5,83) Proc. Manganoxydul. Das Fehlende wurde für Wolframsäure gerechnet, unter welcher Voraussetzung sich das Sauerstoffverhältniß zwischen Säure und Basen = 2,67 : 1 nach der ersten und = 2,84 : 1 nach der zweiten Analyse findet, während das rechte Verhältniß 3 : 1 seyn mußte. Wird hingegen das Fehlende als Wolframoxyd angesehen, so verhält sich der darin befindliche Sauerstoff zum gesammten Sauerstoff der Basen wie 1,92 : 1 und wie 2,03 : 1, d. h. fast wie 2 : 1. Da außerdem der Sauerstoff des Manganoxyduls ein Drittel vom Sauerstoff des Eisenoxyduls beträgt, so wäre dieser Wolfram gleich dem von Chanteloupe nach der Formel $Mn\ddot{W} + 3Fe\ddot{W}$ zusammengesetzt.

Ganz interessant ist eine Vergleichung des Wolframs mit der natürlichen wolframsauren Kalkerde, dem Tungstein. Diefs Mineral ist in viergliedrigen Octaëdern krystallisirt, der Wolfram in zwei- und eingliedrigen Säulen; es ist weiß, der Wolfram schwarz. Die erste Verschiedenheit läßt sich freilich durch Dimorphie erklären, doch muß die schwarze Farbe einer neutralen Verbindung der Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul gewiß auffallen, zumal da das künstliche wolframsaure Manganoxydul, nach John, von weißer Farbe ist. Da es aber trüglisch ist, die Farbe einer Verbindung aus ihrer Zusammensetzung ableiten zu wollen, so mag auch hierauf kein Gewicht gelegt werden ¹⁾. Wo-

1) Das spec. Gewicht der Wolframsäure ist nach Karsten 7,14, das der Oxydule von Eisen und Mangan auf jeden Fall merklich geringer, und das des Minerals Wolfram 7,19 — 7,54; es müßte also die Wolframsäure dadurch, daß sie etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an leicht-
Poggendorff's Annal. Bd. LII.

her aber käme die schwierige Zersetzbarkeit des Wolframiates von Eisen- und Manganoxydul, während doch das Wolframat von Kalkerde so leicht durch Säuren angegriffen wird? Hier ist eine ähnliche Verschiedenheit in der Constitution beider Körper angedeutet, als zwischen dem schwer zersetzbaren Chromeisenerz (Chromoxyd-Eisenoxydul) und dem leicht zersetzbaren Rothbleierz (chromsauren Bleioxyd). Nicht unwichtig ist ferner, daß die Analyse des Tungsteins von Berzelius (a. a. O.) das Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basis fast genau wie 3 : 1, nämlich wie 2,985 : 1 giebt, da doch derselbe Chemiker dieses Verhältniß beim Wolfram, wie wir sahen, nur als unvollkommene Approximation erhielt.

So hätten wir denn, wenigstens mit hoher Wahrscheinlichkeit, folgende Resultate gewonnen:

- I. Der Wolfram (Scheeleisenerz) besteht aus zwei Verbindungen, von denen die eine gleiche Atome Wolframoxyd und Eisenoxydul, die andere gleiche Atome Wolframoxyd und Manganoxydul enthält.
- II. Diese beiden Verbindungen sind in den Wolframen verschiedener Fundorte nach verschiedenen, doch stöchiometrisch bestimmten Verhältnissen mit einander vereinigt.

Schließlich kann ich meinen Dank gegen die Hrn. H. und G. Rose nicht zurückhalten, von denen der Erste mir sein Laboratorium für einen großen Theil der Untersuchung zur Verfügung gestellt, der Andere mich mit dem nöthigen Vorrath an Wolfram versehen hat.

teren Substanzen aufnimmt, specifisch schwerer werden. Dahingegen liegt das spec. Gewicht des Wolframs zwischen dem spec. Gewichte der Wolframsäure und dem des Eisens und Mangans, und wirklich kann man sich ihn als Verbindung von Säure mit Metall vorstellen, nach der Gleichung $\text{R}\ddot{\text{V}}\text{V}=\text{R}+\ddot{\text{V}}\text{V}$.

I. Wolfram von Monte Video und Ehrenfriedersdorf.

	Ber. n. d. Formel $\text{Mn}\ddot{\text{W}} + 4\text{Fe}\ddot{\text{W}}$	Monte Video	Ehrenfriedersdorf	Ber. n. d. Formel $\text{Mn}\ddot{\text{W}} + 4\text{Fe}\ddot{\text{W}}$
Eisenoxydul	19,26	19,24	19,16	18,26
Manganoxydul	4,89	4,97	4,74	4,63
Wolfram und Sauerstoff	75,85	75,89	76,10	77,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

II. Wolfram von Chanteloupe.

	Ber. n. d. Formel $\text{Mn}\ddot{\text{W}} + 3\text{Fe}\ddot{\text{W}}$	Gefunden, Analyse			Ber. n. d. Formel $\text{Mn}\ddot{\text{W}} + 3\text{Fe}\ddot{\text{W}}$
		1.	2.	3.	
Eisenoxydul . . .	18,06	17,81	18,33	17,71	17,12
Mangan- oxydul .	6,11	6,20	5,67	6,29	5,79
Wolfram u. Sauerstoff	75,83	75,99	76,00	76,00	77,09
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

III. Wolfram von Zinnwald.

	Ber. n. d. Form. $2\text{Fe}\ddot{\text{W}} + 3\text{Mn}\ddot{\text{W}}$	Gefunden, Anal.					Ber. n. d. Form. $2\text{Fe}\ddot{\text{W}} + 3\text{Mn}\ddot{\text{W}}$
		1.	2.	3.	4.	5.	
Eisen- oxydul	9,62	9,55	9,49	9,50	—	24,13	9,12
Mangan- oxydul	14,64	15,12	14,85	—	14,57		13,89
Wolfram u. Srst.	75,74	75,33	75,66			75,87	76,99
	100,00	100,00	100,00			100,00	100,00

IV. Gewichtsüberschuß auf 100 Theile Wolfram.

W. v. Chant.	Wolfram von Zinnwald.		Ber. n. d. Formel R $\ddot{\text{W}}$.
Analyse 3.	Analyse 1 und 6.	Analyse 5 und 7.	
4,5	über 4,4	6,6	5,5