Yttererde	36,54
Glycinerde	5,90
Ceriumprotoxyd	14,31
Eisenoxyd	14,41
Kieselerde	27,10
Kalk	0,45
	<hr/> 98,71.

Aus dem Exemplare, welches von Brodbo herrührte, erhielt ich auch etwas Kieselerde, und das schien auch in dem von Finbo enthalten zu seyn, doch war das Exemplar zu klein, um ein sicheres Resultat zu geben.

Aus diesen Versuchen, wie aus denen von Ekeberg, Thomson und Steel erhellt, dass die Glycinerde wenigstens auch häufiger Bestandtheil des Gadolinitis ist, die Menge derselben darin aber verschieden ist. Es wäre wünschenswerth, eine hinreichende Quantität krystallisirter Exemplare von verschiedenen Fundörtern zu haben, um eine sorgfältige Untersuchung darüber anzustellen.

Ueber die Oxyde und Chlorüre des Wolframs;

von
Malagutti.

(Auszug aus den Annales de Chim. et de Phys. LX. 271.)

Blaues Oxyd des Wolframs.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, ein blaues Oxyd von unveränderlicher Zusammensetzung zu erhalten, gelang es auf folgende Weise. Ich brachte reine Wolframsäure, durch Glühen der höchsten Schwefelungsstufe des Wolframs dargestellt, in eine Glaskugel, leitete Wasserstoffgas darüber und erhitze die Kugel mit einer Spirituslampe. Es bildete sich Wasserdampf, die Wolframsäure wurde blau, und wenn kein Wasserdampf mehr sich entbindet, kann

man sie mit derselben Lampe erhitzen, so lange man will, ohne dass sie eine weitere Veränderung erleidet. Erhitzt man die, das blaue Oxyd enthaltende Glaskugel bei Zutritt der Luft, so verwandelt sich das Oxyd wieder in Wolframsäure, so dass man mit derselben Masse abwechselnd das blaue Oxyd und die Säure erhalten und bestimmen kann. Die Resultate der Versuche ergeben die Zusammensetzung des blauen Oxydes zu:

Wolfram.		82,56
Sauerstoff		17,44
		<hr/> 100.

Für die Oxydationsstufen des Wolframs ergibt sich also die Reihe: $2 : 2\frac{1}{2} : 3$.

Ob das blaue Oxyd ein besonders Oxyd oder eine Verbindung der Säure und des Wolframoxydes sey, wage ich nicht zu entscheiden. Vergleicht man die Eigenschaften des blauen Oxydes mit denen des Oxydes, so findet man nicht mehr Grund, das blaue Oxyd als ein wolframsaures Wolfram zu betrachten, als vielmehr es für eine Zwischenstufe anzusehen. Man wird hiergegen nicht den Einwurf machen, dass das blaue Oxyd keine Salze giebt, denn das Oxyd giebt ebenfalls keine.

Chlorverbindungen.

Wöhler hat die Existenz mehrer Chlorverbindungen kennen gelehrt. Die niedrigste erhält man durch Erhitzen von Wolframmetall in trockenem Chlor, die höchste durch Behandeln des Oxydes auf gleiche Weise, und setzt man die niedrigste Schwefelungsstufe des Wolframs der Wirkung des trocknen Chlorgases aus, so entsteht die rothe Chlorverbindung.

Eine direkte Analyse der beiden ersten Chlorverbindungen hat man für überflüssig gehalten wegen der Ansicht, dass eine metallische Chlorverbindung, die durch Wasser zer-

setzt wird und ein metallisches Oxyd giebt, ohne dass sich dabei etwas verbindet, im Allgemeinen als eine dem gebildeten Oxyd entsprechende Chlorverbindung angesehen werden kann, und die Analyse der rothen Chlorverbindung hat man, meist nur deshalb für interessant gehalten, weil daraus hervorgehen würde, ob sie isomerisch mit der höchsten Chlorverbindung wäre.

Die Analyse der niedrigsten und höchsten Chlorverbindung giebt Resultate, die mit der vermutheten Zusammensetzung genau übereinstimmen. Das Chlorür ist WCl_2 und enthält:

	Versuch	Rechnung
Wolfram	57,61	57,20
Chlor	42,39	42,80
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Das Chlorid ist WCl_3 und enthält:

Wolfram	46,72	47,11
Chlor	53,28	52,89
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Da die rothe Chlorverbindung, in Wasser gebracht, sich unmittelbar in sehr reine Wolframsäure umwandelt, ohne dass dabei Gas entweicht, so scheint es, dass die Zusammensetzung dieser Chlorverbindung analog der der Wolframsäure sey; aber das ist nicht der Fall. Die angestellten Analysen führten zu der Formel W_2Cl_5 , welche giebt:

Wolfram	51,67
Chlor	48,33
	<hr/> 100.

Man hat also eine Reihe von Chlorverbindungen, die der der Oxyde gleich ist, nämlich WCl_2 , $WCl_2\frac{1}{2}$, WCl_3 : aber nur die höchste stimmt genau mit ihren Zersetzungsprodukten in Wasser, die erste und mittlere geben statt analoger Oxyde, vielmehr Oxyde, die etwas reicher an Sauerstoff sind, wovon sich die Ursache bis jetzt noch nicht ermitteln liess.

Für die intermediäre Chlorverbindung entstehen in Bezug auf die Fragen, ob sie eine eigenthümliche Chlorstufe, oder eine Verbindung der niedrigsten mit der höchsten Chlorverbindung ist, dieselben Fragen wie bei dem blauen Oxyde. Die Bildung des rothen Chlorürs durch Chlorgas und Schwefelwolfram kann man stöchiometrisch sich so denken. Angenommen, es wirkt auf drei Atome einfaches Schwefelwolfram Chlor, so verwandelt sich eins dieser drei Atome in die niedrigste Chlorverbindung, sein Schwefel tritt an die beiden andern, die dadurch in die höchste Schwefelverbindung umgewandelt werden, die nun wieder in die höchste Chlorverbindung übergeführt werden, ein Atom von der höchsten Chlorverbindung bleibt nun frei, das andere verbindet sich mit dem der niedrigsten zu einem Atom der intermediären Chlorverbindung, und wirklich ist die Bildung dieser letzten immer von der der höchsten Chlorverbindung begleitet.

Verbindung des Wolframoxydes mit Natron.

Diese Verbindung entsteht nach Wöhler, wenn man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas beim Rothglühen über doppeltwolframsaures Natron streichen lässt, wobei sich auch neutrales wolframsaures Natron bilden soll. Die Versuche und Analysen, welche ich darüber anstellte, ergeben, dass man diese Verbindung nicht als Wolframoxyd-Natron, sondern als eine Verbindung von Wolframsäure mit Natron und Wolframoxyd zu betrachten habe.