Ueber Amidverbindungen des Wolframs; von F. Wöhler.

(Aus den Abhandl. der Königl. Gesellsch. der Wiss. zu Göttingen).

Gay-Lussac und Thénard fanden bei ihren meisterhaften Untersuchungen über die Alkalimetalle *), bereits vor 40 Jahren, daß Kalium und Natrium in der Wärme das Ammoniakgas aufnehmen und unter Abscheidung von Wasserstoffgas dunkel olivengrüne Verbindungen bilden, welche sie Azoture ammoniacal de potassium oder de sodium nannten. Die Wasserstoffmenge, welche bei ihrer Bildung frei wurde, betrug die Hälfte vom Volumen des absorbirten Ammoniakgases, also 1 Aequivalent; mit Wasser zersetzten sie sich gerade auf in Alkalihydrat und Ammoniak, und beim Erhitzen verwandelten sie sich in Ammoniakgas und in Stickstoffmetall, welches mit Wasser sich ebenfalls in Alkalihydrat und Ammoniak zersetzte, also $K^3 N$ oder $Na^3 N$ seyn mußte. Aus diesen Thatsachen kann man, wie Berzelius **) und L. Gmelin ***) gezeigt haben, schließen, daß jene olivenfarbenen Körper die Amidverbindungen von Kalium und Natrium sind, $= K N H^2$ und $Na N H^2$.

Ich hebe dieses, im Allgemeinen bis jetzt wenig beachtete Verhalten der Alkalimetalle zu Ammoniak hier hervor, weil es, wie ich glaube, als Anhalt dienen kann zur richtigen Beurtheilung der Natur einiger Verbindungen, die ich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf erhitzte Wolframsäure oder erhitztes Wolframchlorür erhielt und die ich in dem Folgenden beschreiben will. Ich bekam hierbei, nicht wie ich erwartet hatte,

*) Recherches physico-chimiques I, 337.

**) Lehrbuch II, 71. 5. Ausg.

***) Handbuch II, 66.

Stickstoffwolfram, sondern Körper, die nach ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung als Amidverbindungen des Wolframs betrachtet werden müssen.

Wolframnitretamid, oder die Verbindung von Stickstoffwolfram mit Amidwolfram, wurde durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframchlorür, WCl^2 , erhalten. Das Chlorür wurde unmittelbar durch Verbrennung von Wolframmetall in luftfreiem Chlorgas bereitet. Es wurde rasch in ein langes trocknes Glasrohr gebracht und in diesem, unter öfterem Umdrehen desselben, einem hindurchgeleiteten Strom von getrocknetem Ammoniakgas ausgesetzt.

Ohne Hülfe von äußerer Wärme erhitzt sich hierbei das Chlorür in dem Maasse, daß es zum Theil schmilzt und der sich bildende Salmiak sich zu verflüchtigen anfängt und die Oberfläche des Chlorürs bedeckt. Erst als diese freiwillige Einwirkung beendigt war, wurde die weitere Zersetzung durch untergelegte Kohlen vollendet, jedoch mit der Vorsicht, daß die Hitze kaum stärker wurde, als zur Verflüchtigung des Salmiaks erforderlich war. Nachdem so der ganze Chlorgehalt als Salmiak ausgetrieben war und sich keine Spur von letzterem mehr bildete, wurde das Rohr, unter fortwährendem Hindurchströmen von Ammoniakgas, erkalten gelassen.

Das Product von dieser Einwirkung ist ein schwarzer, zusammengesinterter Körper, partiell wie geschmolzen von der bei seiner Bildung eintretenden Schmelzung des Chlorürs, und in diesem dichteren Zustande halb metallisch glänzend, ähnlich der aus Leuchtgas bei starker Glühhitze abgeschiedenen Kohle.

Beim Erhitzen an der Luft entwickelt er noch lange vor dem Glühen Ammoniakgas, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure. Beim Erhitzen in einem zwischen frisch ausgeglühtem Kohlenpulver stehenden Porcellantiegel verliert er ungefähr bei Silberschmelzhitze allen Stickstoff und Wasserstoff und hinterläßt reines, graues Wolframmetall. Eben so

verhält er sich bei schwacher Glühhitze in trockenem Wasserstoffgas unter Bildung einer Menge von Ammoniak.

Mit Kalihydrat geschmolzen verwandelt er sich in wolframsaures Salz unter Entwicklung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Säuren und wässrige Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Da es sich übrigens zeigte, daß er, ungeachtet aller Sorgfalt bei der Darstellung, gewöhnlich noch Spuren von unverändertem Chlorür oder Salmiak hartnäckig zurückhielt, so wurde er zur Reinigung für die Analysen mit verdünnter Kalilauge oder Ammoniak behandelt und nachher vollständig ausgewaschen.

Der Wolframgehalt darin wurde theils durch Verbrennen zu Säure, theils durch Reduction zu Metall, für sich oder in Wasserstoffgas, bestimmt *). Hierbei wurde mit Substanz von verschiedener Bereitung, ja mit Substanz von derselben Bereitung, aber von ungleichen Stellen im Rohr, bei 12 Bestimmungen der Wolframgehalt zwischen 86,76 pC. als Minimum und 90,80 pC. als Maximum gefunden. Der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt zusammen und als Verlust genommen, variirten hiernach zwischen 13,24 und 9,20 pC.

Diese Abweichungen haben darin ihren Grund, daß diese Verbindung sowohl beim Erhitzen für sich als besonders in Wasserstoffgas außerordentlich leicht Stickstoff und Wasserstoff in Form von Ammoniak verliert und sich in eine andere mit höherem Wolframgehalt verwandelt. Bei ihrer Bildung aber sind die von der Einströmungsmündung des Ammoniaks entfernter liegenden Antheile zugleich der Einwirkung von freiem Wasserstoffgas ausgesetzt, sowohl darum, weil bei ihrer Bildung an sich schon Wasserstoffgas frei wird, als besonders darum,

*) Es ist zu bemerken, daß in Berzelius' letzten Atomgewichtstabellen das Aequivalent des Wolframs durch einen Druckfehler überall unrichtig zu 1188,36 angegeben ist, statt zu 1183,36.

weil dieser Körper in einem merkwürdig hohen Grade die Eigenschaft besitzt, die Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile bei einer Temperatur zu disponiren, bei der es für sich in einem Glasrohr durchaus nicht zerlegt werden würde.

Diejenige Art der Verbindung, welche 90,80 pC. Wolfram gegeben hatte, gab beim Glühen mit Natronkalk, mit all' der Vorsicht ausgeführt wie bei einer organischen Stickstoffbestimmung, eine Quantität Platinsalmiak, welche 8,24 pC. Stickstoff entsprach.

Für die Bestimmung des Wolframs wurde die Substanz in Quantitäten von 2,0 bis 0,5 Grm. angewendet. Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden 2,463 Grm. Platinsalmiak erhalten.

Aus den Resultaten dieser Analysen glaube ich folgern zu können, daß es zwei unter einander sehr ähnliche Verbindungen zwischen Stickstoffwolfram und Amidwolfram gibt, von denen die eine $2\text{ W N} + \text{W N H}^2$, die andere $\text{W}^2\text{ N} + \text{W N H}^2$ ist.

Die Verbindung $2\text{ W N} + \text{W N H}^2$ enthält :

Nach der Formel		gefunden
Wolfram	86,58	86,76
Stickstoff 12,81	13,42	13,24.
Wasserstoff 0,61		

Bei ihrer Bildung zersetzen sich 3 W Cl^3 mit 9 N H^3 und geben $\text{W}^3\text{ N}^3\text{ H}^2$ ($= 2\text{ W N} + \text{W N H}^2$), $6\text{ N H}^4\text{ Cl}$ und 1 H als Gas.

Wird diese Verbindung bis zu einer gewissen Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, so wird 1 Aeq. Stickstoff als Ammoniak weggeführt und es entsteht die zweite Verbindung $= \text{W}^2\text{ N} + \text{W N H}^2$, welche sich im Aeufsern durch die grauliche Farbe ihres Pulvers unterscheidet.

Diese zweite Verbindung besteht aus :

	Nach der Formel	gefunden
Wolfram	90,44	90,80
Stickstoff	8,92	8,24
Wasserstoff	0,64	„

Eine ähnliche Verwandlung erleidet die erste Verbindung durch bloßes Erhitzen für sich, wodurch aber offenbar je nach der Temperatur variirende Gemenge entstehen. Bei starker Glühhitze geben beide schon für sich reines Metall.

Auf nassem Wege sind diese Verbindungen nicht hervor-zubringen. Wolframchlorür wird, wie ich schon früher gefunden hatte, von liquidem concentrirtem Ammoniak unter Wasserstoffgasentwicklung zu wolframsaurem Salz aufgelöst.

Wolframnitretamidoxyd, $3 \text{ W N} + \text{W}^2 \text{ NH}^2 + 2 \text{ W O}^2$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniakgas auf erhitzte Wolframsäure. Es ist aber sehr schwer, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da auch sie in höherer Temperatur, sowohl durch Wasserstoffgas, als auch schon für sich, Stickstoff und Wasserstoff verliert.

Die zu ihrer Darstellung angewandte Wolframsäure war durch Glühen des krystallisirten Ammoniaksalzes bereitet. Die Säure, fein gerieben, wurde in einem langen Glasrohr, dünn ausgebreitet und unter häufigem Umdrehen des Rohres, so lange bis kaum zum sichtbaren Glühen in einem Strom von getrocknetem Ammoniakgas erhitzt, bis sich keine Spur von Wasser mehr bildete. Hierbei sieht man, dafs auch diese Verbindung in hohem Grade zersetzend auf das Ammoniakgas wirkt bei einer Temperatur, bei der es für sich durchaus nicht zersetzt werden würde. Geschieht die Operation in einem Porcellanrohr bei Silberschmelzhitze, so erhält man nur Wolframmetall oder variirende Gemenge von diesem und der Verbindung.

Diese Verbindung ist rein schwarz. Wendet man zu ihrer Bereitung unzerriebene Säure in Aftcrkrystallen nach dem Ammoniaksalz an, so erhält man die Verbindung ebenfalls als

Pseudomorphose in halbmetailglänzenden schwarzen Schuppen. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie Ammoniak. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Kalilauge entwickelt nur dann etwas Ammoniak damit und zieht etwas Wolframsäure aus, wenn die Verwandlung nicht ganz vollständig war. Von unterchlorigsaurem Natron wird sie unter Entwicklung von Stickgas und dem Geruch nach Chlorstickstoff allmählig zu wolframsaurem Salz aufgelöst. An der Luft erhitzt, verbrennt sie unter lebhaftem Verglimmen zu gelber Wolframsäure. Mit Kupferoxyd oder Mennige erhitzt, verbrennt sie unter schwachem Verglimmen, — eine Eigenschaft, die übrigens auch das reine Wolframoxyd und noch mehr das Metall besitzt. In Wasserstoffgas stark geglüht, wird sie, unter Bildung von Ammoniak und Wasser, vollständig zu Metall reducirt. In einem zugeschmolzenen Rohr mit Wasser bis zu 230° erhitzt, wird sie nicht verändert.

Der Wolframgehalt wurde theils durch Verbrennen der Verbindung zu Säure, theils durch Reduction in Wasserstoffgas bestimmt. Bei 9 Versuchen mit Substanz meist von verschiedener Bereitung und zum Theil mit Quantitäten von mehreren Grammen wurden 87,65 pC. Wolfram als Minimum und 88,47 pC. als Maximum gefunden, folglich für Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, als Verlust genommen, 12,35 pC. als Maximum und 11,53 pC. als Minimum.

Das Mittel aus diesen 9 Bestimmungen ist 88,03 pC. Wolfram und 12,04 für die anderen Bestandtheile, deren directe Bestimmung folgende Data gab :

1,1805 Grm. der Substanz gaben bei der Reduction in Wasserstoffgas in einem Porcellanrohr, welches mit einem kleinen, mit Stückchen von Kalihydrat gefüllten Rohr verbunden war, 0,073 Wasser, entsprechend 5,49 pC. Sauerstoff.

Es wurden hierbei 1,0395 Grm. oder 88,05 pC. graues Metall erhalten. Der ganze Gewichtsverlust betrug also 11,95 pC.

Bei einem anderen Versuch gaben 0,887 Grm. Substanz 0,038 Wasser, entsprechend 3,80 pC. Sauerstoff. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen ist 4,64.

Mehrere andere Versuche, mit kleineren Mengen von Substanz von verschiedener Bereitung angestellt, gaben alle einen höheren Sauerstoffgehalt, was von einem Gehalt an beigemengtem freiem Oxyd, vielleicht auch von Feuchtigkeit des Wasserstoffgases herrühren kann, obgleich dieses zur Austrocknung durch Schwefelsäure und nachher noch durch Chlorcalcium geleitet wurde.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurden 1,403 Grm. Substanz mit Natronkalk geglüht und dadurch 1,587 Grm. Platinsalmiak erhalten, entsprechend 7,15 pC. Stickstoff.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurden 1,383 Grm. Substanz mit frisch geglühter, halb zersetzter Mennige in grossem Ueberschufs vermischt, das Rohr bei 50° wiederholt ausgepumpt und geglüht. Hierdurch wurden nur 0,025 Grm. Wasser erhalten, entsprechend 0,20 pC. Wasserstoff.

Die mangelhafte Uebereinstimmung der für den Stickstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen mit denen, die ich für die wahrscheinlich richtigen halte, hat wahrscheinlich darin ihren Grund, dafs diese Verbindung an und für sich schon sehr leicht Ammoniak verliert, wenn sie nicht in einer Atmosphäre von Ammoniakgas erhitzt wird.

Jedenfalls scheinen mir diese analytischen Resultate, verglichen mit dem ganzen Verhalten dieses Körpers und seiner Entstehung, mit keiner anderen wahrscheinlichen Zusammensetzung als der oben durch die Formel ausgedrückten vereinbar zu seyn. Hiernach würde diese Verbindung bestehen aus :

	Nach der Formel	gefunden
Wolfram	88,04	88,03
Stickstoff	7,44	7,15
Wasserstoff	0,27	0,20
Sauerstoff	4,25	4,64.

Die wechselseitige Zersetzung zwischen Wolframsäure und Ammoniak ist also hiernach nicht so einfach, wie man nach der Zusammensetzung beider hätte vermuthen können, wonach aus 1 Aeq. Wolframsäure und 1 Aeq. Ammoniak gerade auf 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Stickstoffwolfram = WN entstehen könnten, welches letztere 87,11 pC., also ziemlich nahe dieselbe Wolframmenge enthalten würde, wie die wirklich entstehende Verbindung.

Dieselbe oder eine ganz ähnliche oxydhaltige Verbindung entsteht, wenn man wolframsaures Kali mit einem Ueberschuss von Salmiak vermischt, mit einer Lage von Chlorkalium bedeckt und in einem Platintiegel bei starker Glühhitze schmilzt. Bei Auflösung der Masse in Wasser und Ausziehen von unzersetztem saurem wolframsaurem Salz mit verdünnter Kalilauge bleibt ein kohlschwarzer, schwerer Körper zurück, welcher diese Verbindung ist. Bei 100facher Vergrößerung erkennt man, daß er aus metallglänzenden, dunkeleisenschwarzen Partikeln besteht. Es ist dies derselbe Körper, den ich vor 26 Jahren irrigerweise für ein schwarzes Wolframoxyd gehalten und als solches beschrieben habe *). Aber er enthält sowohl Stickstoff als Wasserstoff und entwickelt nicht allein beim Schmelzen mit Kalihydrat, sondern auch beim Erhitzen für sich eine Menge Ammoniak. Dieser Wasserstoffgehalt ist mir, ich gestehe es, in Betracht der Bildung dieses Körpers bei starker Glühhitze, unerklärlich, wenn man nicht annehmen will, daß er erst durch die zur Isolirung der Verbindung nothwendige Behandlung mit Wasser hineinkommt und diese Verbindung erst hierdurch aus einem anderen Körper entsteht. Auch ist es sonderbar, daß sie, in einem verschlossenen Gefäß einer starken Weißglühhitze ausgesetzt, reines Metall hinterläßt. Auch im Uebrigen verhält sie sich ganz wie die unmittelbar mit Ammoniakgas dargestellte.

*) Poggendorff's Annalen II, S. 347.

Ich fand darin zwischen 88 und 89 pC. Wolfram, aber bei der Behandlung mit Chlorgas, wodurch sie sich als Chlorür und Aeichlorid verflüchtigt, stets auch 1 bis 2 pC. Kali.

Schmilzt man wolframsaures Natron mit Salmiak unter einer Lage von Kochsalz und behandelt dann die Masse mit Wasser und Kalilauge, so erhält man ein schwarzbraunes Product, welches unter dem Mikroskop als ein Gemenge von einem eisen-schwarzen und einem dunkel kupferrothen Körper zu erkennen ist. Letzterer ist wahrscheinlich das von mir früher beschriebene wolframsaure Wolframoxydnatron.

Durch gelindes Glühen von braunem Wolframoxyd in Ammoniakgas erhält man ebenfalls ein Stickstoff und Wasserstoff enthaltendes Product, aber gemengt mit unverändertem Oxyd, wie auch die braunschwarze Farbe zeigt. Bei starker Glühhitze im Porcellanrohr erhält man reines Metall.

Ich will hier bemerken, dafs ich Berzelius' Angabe, das Wolframoxyd werde bei starker Glühhitze durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt, nicht bestätigt gefunden habe. Nach meiner Beobachtung wird Wolframsäure bei starker Silberschmelzhitze nur zu Oxyd reducirt und dieses dann nicht weiter verändert. Jene Angabe bezieht sich wahrscheinlich auf ein alkalihaltiges Oxyd. Das reine Wolframoxyd ist schön braun mit einem violetten Schein. Bei 100facher Vergröfserung erscheint es metallisch glänzend, ungefähr von der Farbe des Kanonenmetalls, und zusammengesintert, wie krystallinisch.

Es ist mir nicht gelungen, ein wasserstoffreies Stickstoffwolfram hervorzubringen. Durch Glühen von Wolframsäure in Cyangas entstand, unter Bildung von viel Kohlenoxydgas, ein schwarzer, halb metallglänzender Körper, der mit Kalihydrat nur wenig, aber deutlich Ammoniak entwickelte, also Stickstoff enthielt, aber, wie die Verbrennung in Chlorgas zeigte, mit Kohle innig gemengt war. Er enthielt 94,5 pC. Metall.