Ueber einige Wolframverbindungen;

von *H. E. Roscoe.*

(Eingelaufen den 14. März 1872.)

Schon seit längerer Zeit ist behauptet worden, daß die bisher gebräuchlichen Formeln für die Verbindungen des Wolframs, sowie das Atomgewicht dieses Metalles unrichtig seien; ja es ist sogar in Frage gestellt worden, ob dasselbe überhaupt ein einfacher Körper sei.

So behauptete Persoz (Ann. chim. phys. [4] **1**, 93), daß das Atomgewicht nicht wie bisher angenommen 184 sei, sondern 153, und das Wolfram gehöre daher zur Arsengruppe, sein höchstes Oxyd sei ein Pentoxyd, während die niederen Oxyde den niederen Arsenverbindungen entsprächen. Später gaben Persoz (père et fils) (Bull. soc. chim. **2**, 188) sogar an, daß das rohe Wolfram mehrere Radicale enthalte, deren saure Oxyde verschiedenartig sind.

Obgleich diese Annahmen wenig Anklang unter den Chemikern fanden, da die experimentellen Beweise dafür fehlten und außerdem die spezifische Wärme des Wolframs, sowie die Existenz der wohl definirten Oxychloride dagegen sprachen, so fand sie doch eine gewisse Bestätigung in der von Debray ermittelten Dampfdichte des höchsten Chlorids (Compt. rend. **60**, 820). Debray bestimmte dieselbe in Schwefel- und Quecksilberdampf und fand sie gleich 168,5 ($H = 1$) (Compt. rend. **60**, 820, 1865), während die Formel WCl_6 ($W = 184$) die Dichte 198,5 erfordert, hingegen Persoz's Chlorid $TuCl_5$ ($Tu = 153$) die normale Dampfdichte 165 haben würde, eine Zahl, die mit Debray's Beobachtung genügend übereinstimmt.

Zur Entscheidung dieser Fragen schien vor allen Dingen ein gründliches Studium der Chloride und Oxychloride des Wolframs sowie der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen geboten.

Darstellung von metallischem Wolfram.

Wolframsäure wurde zunächst durch Zersetzung von käuflichem krystallisirtem wolframsaurem Natron mittelst Salzsäure gewonnen. Die gefällte Säure wurde wiederholt durch Decantation gewaschen und das rasche Absetzen der Niederschlagsmasse durch Einleiten von Dampf und reichlichen Zusatz von Salmiak befördert. Nach vollständigem Auswaschen wurde die Säure mit Hülfe von Bunsen's Pumpe möglichst vom Wasser befreit und in Ammoniak gelöst. Das Ammoniumsalz wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und durch Glühen an der Luft in Wolframtrioxyd verwandelt, ein schweres Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur canariengelbe Farbe hat, die beim Erhitzen in dunkelorange übergeht. Die geringste Beimischung von Natriumsalz wird durch eine grünliche Färbung des Oxyds verrathen; auch im Lichte färbt sich das Oxyd grünlich durch theilweise Reduction. Um dasselbe zu Metall zu reduciren wurde es im Platin- oder Porcellanrohr zur hellen Rothgluth erhitzt und reiner Wasserstoff darüber geleitet. Das so erhaltene Metall ist ein körniges Pulver von hellgrauer Farbe und starkem Metallglanz. Durch Oxydation nahm es 26,01 pC. zu, während das Atomgewicht 184 eine Gewichtszunahme von 26,09 pC. für die Bildung von WO_3 erfordert.

Drei Bestimmungen des specifischen Gewichts mit zwei verschiedenen Präparaten ergaben :

- A. In Wasser von $12^\circ = 19,261$.
In Wasser von $18^\circ = 19,213$.
- B. In Wasser von $9,5^\circ = 18,950$.

Das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von 4° ist daher im Mittel 19,129.

Diese Zahl ist beträchtlich höher, als die von früheren Beobachtern gefundenen.

Chloride des Wolframs.

I. *Wolframhexachlorid*, WCl_6 .

Bei der Darstellung dieses Körpers ist es durchaus nöthig, jede Spur von Sauerstoff oder Feuchtigkeit fern zu halten. Zu dem Zwecke muß vollständig sauerstofffreies Metall in einem Strom von trockenem und luftfreiem Chlor verbrannt werden, um die Bildung von Oxychlorid zu vermeiden, da es unmöglich ist, dasselbe vom Chlorid zu trennen.

Das Metall verbindet sich bei mäßigem Erhitzen mit Chlor unter Erglühen, und sobald die Einwirkung begonnen hat wird bei nur mäßigem Erhitzen alles Chlor absorbirt. Es stellte sich als zweckmäßig heraus, das Wolfram vor der Behandlung mit Chlor in der dazu bestimmten Verbrennungsröhre in einem Strome von trockenem Wasserstoff zu erhitzen und dieses nach dem Erkalten durch Chlor zu verdrängen. Trotzdem bilden sich manchmal bei Anfang der Reaction Spuren von Oxychlorid als loses Aggregat nadelförmiger rother Krystalle. Diese aber lassen sich leicht bis zum Ende der Verbrennungsröhre treiben. Das reine Chlorid bildet ein schwarzviolettcs krystallinisches Sublimat, das bei der Destillation größerer Mengen sich zuerst in dunkelrothen Tropfen verdichtet. Die erstarrte Masse decrepitiert beim Erkalten, wenn keine Spur von Oxychlorid und niederen Chloriden vorhanden ist; die letzteren lassen sich leicht beseitigen, indem man das Rohproduct wiederholt in einem Chlorstrome destillirt. Das reine Chlorid verändert sich nicht in feuchter Luft, die geringste Beimischung von Oxychlorid hingegen bewirkt

die sofortige Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Eben so wirkt Wasser erst bei einer Temperatur von etwa 60° auf reines Chlorid ein, während ein unreines Präparat sich sofort in der Kälte mit Wasser in Salzsäure und gelbes (oder grünlichgelbes) Oxyd umsetzt.

Wolframhexachlorid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Aus der dunkelrothbraunen Lösung setzen sich beim Erkalten oder Verdunsten sechsseitige braune Krystalle ab. Als eine diese Krystalle enthaltende zugeschmolzene Röhre durch einen Feilschnitt geöffnet wurde, fand eine heftige Explosion statt, wobei die Krystalle plötzlich den Zustand des decrepitirten Chlorids annahmen. Beim Zersetzen des Chlorids mit Wasser wird stets eine geringe Menge von Chlor im Oxyde zurückgehalten, selbst nach wiederholter Destillation mit frischem Wasser; es wurde daher zur Analyse dieses, sowie der weiter unten beschriebenen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen die Reduction im Wasserstoffstrome vorgenommen. Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Chlorid wurde in einem tarirten Porcellanschiffchen gewogen, mit Wasser bedeckt und schnell auf einer Unterlage von Platinblech in eine Verbrennungsröhre eingeführt, die an dem einen Ende ausgezogen war und in Wasser tauchte, am anderen mit einem Apparat, der reines Wasserstoffgas entwickelte, in Verbindung gesetzt wurde. Durch sehr vorsichtiges Erwärmen wurde die Zersetzung bewirkt, das Oxyd langsam im Gasstrome getrocknet und dann bei so hoher Temperatur, als die Glasröhre gestattete, reducirt. Das Wolfram wurde als Metall erhalten und das Chlor als Salzsäure, die durch Silberlösung gefällt wurde.

Die folgenden Analysen wurden mit sechs verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Analyse I und II. Chlorid, dreimal im Chlorstrome über reine Zuckerkohle destillirt.

Analyse III. Von einer ansehnlichen Quantität Chlorid, die in einer in Quecksilber eintauchenden Retorte destillirt wurde, bis sich kein Oxychlorid mehr zeigte. Dieser Rückstand enthielt etwas niederes Chlorid, da er von kaltem Wasser unter Bildung gräulichen Oxyds zersetzt wurde.

Analyse IV. Durch Destillation von III. im Chlorstrome erhalten.

Analyse V. Dargestellt durch Verbrennen reinen Metalls in Chlor und Wiederdestillation im Chlorstrome.

Analyse VI. Rückstand aus dem Ballon von einer Dampfdichtebestimmung (Präparat Nr. IV).

Analysen von Wolframhexachlorid.

	I.	II.	III.	IV.		V.		VI.
Gewicht der Substanz . .	2,1974	1,5719	2,0284	1,4185	1,3744	0,8443	1,6678	0,9210
Gewicht des Wolframs, W	1,0117	0,7321	0,9508	—	—	—	—	—
Gewicht von Wolframtrioxyd, WO ₃ .	—	—	—	—	0,8036	—	0,9757	0,5423
Gewicht des Silberchlorids . . .	4,7654	3,3941	4,3467	3,0540	—	1,8220	—	1,9823
Procente Wolfram . . .	46,04	46,57	46,87	—	46,37	—	46,39	46,69
Proc. Chlor . . .	53,64	53,42	53,01	53,26	—	53,39	—	53,22
	99,68	99,99	99,88	99,63		99,78		99,91

	Berechnet		Mittel der Analysen
Wolfram, W	184	46,35	46,49
Chlor, Cl ₆	213	53,65	53,32
	397	100,00	99,81.

Die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes des Hexachlorids ist mit Schwierigkeiten verbunden, da dasselbe allmählig erweicht und außerdem die geringste Verunreinigung mit Oxychlorid demselben um beinahe 100° erniedrigt, weshalb eine um 100° zu niedrige Temperatur von früheren Beobachtern angegeben wird (180° von Forcher, 183° von Cahours). Als Mittel aus mehreren Versuchen mit reiner Substanz ergab sich für den Schmelzpunkt 275° (corrigirt), für

den Erstarrungspunkt 270° . Der Siedepunkt war constant $346,7^{\circ}$ bei 759,5 MM. Barometerstand.

Bestimmungen der Dampfdichte wurden ausgeführt in Schwefeldampf (440°) und in Quecksilberdampf (350°). Die Substanz wurde aus einer kleineren Kugel in den zum Versuche bestimmten Ballon destillirt, eine Vorrichtung, welche ich bei der Dampfdichtebestimmung des Vanadintetrachlorids anwandte. Der Hals des Ballons wurde durch einen Platindraht offen gehalten und nachdem der Schwefel (oder das Quecksilber) mehrere Minuten heftig gekocht hatten, zugschmolzen.

Dampfdichtebestimmungen des WCl_6 im Schwefeldampf (440°).

	I.	II.	III.
Gewicht des Ballons in der Luft	22,7797	14,5806	21,8781 Grm.
Barometerstand	755,7	755,4	755,4 MM.
Temperatur	14°	14°	12°
Gewicht des Ballons und Cblorid	23,6605	14,9652	22,3135 Grm.
Barometer	761,0	755,4	755,4 MM.
Cubikinhalte des Ballons*)	193,63 CC.	84,25 CC.	97,36 CC.
Rückständige Luft	0,20 CC.	0,42 CC.	0,94 CC.
Druck derselben	633	640	640 MM.
Temperatur derselben	16°	14°	14°
Dampfdichte ($H = 1$)	167,8	169,7	168,8

Als mittlere Dichte ergibt sich hieraus 168,8, eine Zahl, die mit Debray's Angabe (170) ziemlich übereinstimmt, während für die Formel WCl_6 sich die Zahl 198,5 berechnet.

Dampfdichtebestimmung im Quecksilberdampf (350°).

Da nur ein Unterschied von 3° zwischen dem Siedepunkte des Quecksilbers und des Hexachlorids besteht, ist die Condensation von etwas Substanz im Halse des Ballons nicht unmöglich; indessen konnte nichts Derartiges wahrgenommen

*) Ausdehnungscoefficient des Glases = 0,00003.

werden, außer bei einem dritten hier nicht aufgeführten Versuche, der die Dampfdichte 199 ergab.

	I.	II.
Gewicht des Ballons in der Luft	23,9960	18,6360 Grm.
Barometerstand	758,5	756,0 MM.
Temperatur	20°	20°
Gewicht des Ballons mit Chlorid	25,2040	14,1525 Grm.
Cubikinhalte des Ballons	193,2	82,7 CC.
Rückständige Luft *)	—	—
Dampfdichte (H = 1)	190,7	191,2

Als mittlere Dampfdichte ergibt sich hieraus 190,9; statt der aus der Formel WCl_6 berechneten 198,5.

Die Thatsache, daß die Dampfdichte von 190,9 bei 350° bis zu 168,8 bei 440° abnimmt, zeigt deutlich, daß wir es hier mit einer Dissociationserscheinung zu thun haben und nicht mit Persoz zu einer Aenderung des Atomgewichtes zu schreiten brauchen **).

Die Richtigkeit dieser Annahme ist durch weiter unten angeführte Versuche vollständig bestätigt.

Das im Ballon zurückgebliebene Chlorid zeigte bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung, wie die ursprüngliche Substanz (siehe Analyse Nr. 6), auch ist freies Chlor im Ballon nicht nachzuweisen. Eben so ist, selbst bei starkem Erhitzen des gasförmigen Chlorids für sich oder gemischt mit Kohlensäure, keine Veränderung in der charakteristischen dunkelbraunrothen Färbung wahrzunehmen (der Dampf des weiter unten beschriebenen nächst niederen Chlorids ist hell grünlichgelb). Beim Behandeln mit Wasser indessen liefert

*) Die Ausdehnung des Glases wurde nicht berücksichtigt.

) R. Rieth bestimmte die Dampfdichte von Wolfranchlorid und zeigte, daß es 187 Gewichtstheile Metall und nicht 184 enthalte. Es ist indessen nicht klar, ob das Hexa- oder das Pentachlorid gemeint ist (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 666).

der Rückstand nicht, wie die ursprüngliche Substanz, ein rein gelbes, sondern ein grünes Oxyd, welches die Anwesenheit des blauen Oxyds W_2O_5 anzeigt. Die Menge desselben ist indeß zu gering, um das Resultat der Analyse zu beeinflussen.

Um das Zerfallen des Hexachlorids nachzuweisen, wurde eine größere Menge längere Zeit in einer aufsteigenden Verbrennungsröhre erhitzt und trockenes Kohlendioxyd darüber geleitet. Die austretenden Gase, durch eine Jodkaliumlösung geleitet, schieden daraus freies Jod in reichlicher Menge aus. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, welches WCl_6 zu WO_3 und WCl_5 zu W_2O_5 oxydirt. Letzteres wird durch Kaliumpermanganat leicht zu WO_3 oxydirt.

1,2237 Grm. Rückstand entfärbten 0,7 CC. einer Lösung, von der 1 CC. 0,001278 Sauerstoff abgab; diese Quantität ist demnach zur Oxydation von 0,0404 Grm. WCl_5 erforderlich, so daß das rückständige Chlorid 3,3 pC. WCl_5 enthielt.

Eine andere Portion wurde etwa 18 Stunden in derselben Weise behandelt.

3,9763 Grm. des Rückstandes erforderten 17 CC. Chamäleonlösung und zeigte somit einen Gehalt von 24,6 pC. Pentachlorid.

II. *Wolframpentachlorid, WCl_5 .*

Bei der Destillation des Hexachlorids im Wasserstoffstrome findet eine Bildung niederer Chloride statt. Wenn die Temperatur den Siedepunkt nicht viel übersteigt, sieht man die dunkelbraune Farbe des Dampfes sich in eine hellgrünlichgelbe verwandeln und schwarze Tropfen oder lange glänzende schwarze Krystalle verdichten sich. Es erschien indessen vortheilhafter, die Reduction bei etwas höherer Temperatur vorzunehmen, bei der sich gleichzeitig nichtflüchtige niedere Chloride bilden. Wenn nach drei- oder viermaliger Destillation ein fester Rückstand bleibt, wird nochmals in einem Kohlensäurestrome destillirt, wodurch das Pentachlorid rein erhalten wird. Es bildet glänzend schwarze nadelförmige

Krystalle, die ein grünes Pulver geben; sie sind außerordentlich hygroskopisch und überziehen sich an der Luft sofort mit einer grünen metallisch glänzenden Schicht und decrepitiren nicht, wie das Hexachlorid. Mit einer größeren Menge Wasser behandelt bildet sich eine olivengrüne Lösung; der größte Theil indessen wird sofort in blaues Oxyd und Salzsäure zersetzt. — Schwefelkohlenstoff nimmt sehr geringe Mengen auf und bildet eine tiefblaue Lösung. Die folgenden Analysen wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die des Hexachlorids, nur wurde das zur Zersetzung erforderliche Wasser in einem zweiten Schiffchen in die Röhre eingetragen und langsam über das Chlorid destillirt, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden.

	I.	II.	III.
Gewicht des Chlorids . . .	0,8973	1,0781	0,7007
Gewicht des Wolframs . . .	—	0,5458	—
Gewicht des Wolframtrioxyds .	0,5758	—	—
Gewicht des Silberchlorids .	—	2,1262	1,3831
Procente Wolfram . . .	50,89	50,90	—
Procente Chlor . . .	—	48,78	48,38

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Wolfram, W	184,0	50,89
Chlor, Cl ₂	177,5	49,11
	361,5	100,00
		99,48.

Wolframpentachlorid schmilzt bei 248° und erstarrt bei 242°; der Siedepunkt ist 275°,6. Die Bestimmungen der Dampfdichte wurden bei der Temperatur des siedenden Schwefels und des siedenden Quecksilbers ausgeführt :

	I.	II.	III.
Gewicht des Ballons . . .	19,4245	19,5200	19,6395 Grm.
Barometer . . .	772	770	769 MM.
Temperatur . . .	14°	12°	12°
Gewicht des Ballons mit Dampf bei 440° . . .	19,9790	20,0100	20,3505 Grm.
Inhalt des Ballons *) . . .	106,02	93,76	110,58 CC.
Dampfdichte (H = 1) . . .	186,4	186,5	185,7

*) Die rückständige Luft war nicht gemessen und die Expansion des Glases nicht in Rechnung gezogen.

Die folgenden Bestimmungen wurden im Quecksilberdampf ausgeführt :

	I.	II.
Gewicht des Ballons	25,7517	25,8148
Barometer	755,5 MM.	755,5
Temperatur	13,5°	13,5°
Gewicht des Ballons mit Dampf	26,5370	26,330
Inhalt des Ballons	134,3	90,69
Dampfdichte	179,9	175,6

Die Formel WCl_5 erfordert eine Dampfdichte von 180,7, welche nicht so weit von der als Durchschnitt gefundenen 182,8 abweicht, um dieselbe nicht als normal annehmen zu können.

III. *Wolframtetrachlorid*, WCl_4 .

Das Tetrachlorid bildet den nichtflüchtigen Rückstand, der bei der Darstellung des Pentachlorids zurückbleibt; derselbe enthielt außerdem noch Hexa- und Pentachlorid. Um es rein zu erhalten, wird es im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom (zweckmäfsig in einem Schwefelsäurebade) erhitzt. Die überdestillirten flüchtigen Chloride werden wieder zurückgegossen und diese Operationen wiederholt, um etwa bei der ursprünglichen Reduction gebildetes Dichlorid mit Chlor bis zur Bildung von Tetrachlorid zu sättigen. Es bildet eine lose krystallinische Masse von graubrauner Farbe. Es ist hygroskopisch, jedoch nicht in dem Grade, wie das Pentachlorid; mit Wasser bildet es theils braunes Oxyd und Salzsäure, theils eine grünlichbraune Lösung, welche allmählig braunes Oxyd absetzt. Beim Eintrocknen der Lösung im Vacuum wurden Spuren eines oder zweier krystallisirter Körper erhalten. Das Tetrachlorid ist nicht schmelzbar und nicht flüchtig; beim Erhitzen bei Luftabschlufs wird es zersetzt in Pentachlorid, welches überdestillirt, und Dichlorid, welches zurückbleibt.

Bei einer Temperatur, die in einem Bade von geschmolzenem Zink erreicht werden kann, wird es von Wasserstoff zu metallischem Wolfram reducirt, welches theils in metallischen Krusten auftritt, theils als schwarze zunderartige Masse, die an der Luft von selbst zu Wolframoxyd verbrennt.

Analysen des Wolframtetrachlorids.

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Substanz	1,0100	0,6402	0,4830	1,0804
Gewicht des Wolframs, W . .	0,5715	—	0,2780	—
Gewicht des Wolframtrioxyds, WO_3	—	0,4632	—	0,7845
Gewicht des Silberchlorids . .	—	—	0,8344	1,8239
Procent Wolfram	56,58	57,38	57,55	57,58
Procent Chlor	—	—	42,73	41,76
	Berechnet		Gefunden im Mittel	
Wolfram, W	184	56,45	57,22	
Chlor, Cl_4	142	43,55	42,24	
		100,00	99,46.	

Der etwas zu niedrig gefundene Gehalt an Chlor rührt jedenfalls von einer geringen Beimischung von Dichlorid her.

IV. *Wolframdichlorid, WCl_2 .*

Dieser Körper wird, wenn das Hexachlorid bei höherer Temperatur im Wasserstoffstrome reducirt wird, in der Form von hellgrauen leichten Krusten erhalten; am Besten erhält man es durch Erhitzen des Tetrachlorids in einem Kohlensäurestrome; die Temperatur darf nicht zu hoch gesteigert werden, da sich sonst metallisches Wolfram bildet, und wurde ein mäßig erhitztes Zinkbad zweckentsprechend gefunden. So dargestellt bildet es eine lose graue Masse, ohne Glanz und krystallinische Structur. Es ist nicht luftbeständig, wird von Wasser in geringer Menge mit bräunlicher Farbe gelöst, während der grössere Theil unter langsamer Entwicklung von Wasserstoff allmählig in braunes Oxyd (WO_2) und Salzsäure zerfällt.

Analysen von Wolframdichlorid.

	I.	II.
Gewicht der Substanz	0,7553	1,7258
Gewicht des Wolframs	0,5590	1,2419
Gewicht des Silberchlorids	0,7595	1,9429
Procente Wolfram	74,05	71,96
Procente Chlor	24,86	27,84

	Berechnet		Gefunden
Wolfram, W	184	72,15	73,00
Chlor, Cl ₂	71	27,85	26,35
	255	100,00	99,35.

Bei der Analyse wurde das Chlorid zunächst oxydirt, indem man den Wasserstoff zuerst über ein Schiffchen mit erwärmter Salpetersäure streichen liefs; es fand hierbei eine reichliche Bildung von Ammoniumnitrat statt, welches sich am anderen Ende der Röhre verdichtete. Die reducirende Wirkung des Dichlorids auf Salpetersäure erklärt sich aus folgender Gleichung :

Versuche zur Darstellung anderer Chloride waren erfolglos.

Wolframoxychloride.

Die beiden Verbindungen WCl_4O und WCl_2O_2 sind ziemlich vollständig beschrieben und studirt worden, zuletzt von Blomstrand und Riche. Trotzdem bezweifelt Persoz die Existenz dieser wohl charakterisirten Verbindungen *), und Debray, der abnorme Zahlen für die Dampfdichte erhielt, kann die Ursache seiner Resultate nicht erklären.

*) Le tungstene, pas plus que le phosphore, n'engendre d'oxychlorure. Les composés que l'on a ainsi designés sont des combinaisons en proportions définies, mais variables, d'acide avec le chlorure correspondant. J. Persoz. Compt. rend. **57**, 766, 1863.

Das prächtige rothe durchsichtige Monoxychlorid, WCl_4O , welches leicht in langen nadelförmigen Krystallen zu erhalten ist, wird am Besten dargestellt, indem man den Dampf des Chlorids über erhitztes Oxyd oder Dioxychlorid leitet. Der Schmelzpunkt ist $210,4^\circ$ (corrigirt) und der Erstarrungspunkt $206,7^\circ$, der Siedepunkt $227,5$; die Farbe des Dampfes ist hellroth. Durch wiederholte Destillation über erhitzte Kohle im Chlorstrome bildet sich Hexachlorid. In feuchter Luft überzieht es sich sofort mit gelbem Oxyd, während Salzsäure entweicht.

Die Analyse ergab :

	Berechnet	Gefunden
Wolfram, W	53,80	53,89
Chlor, Cl_4	41,52	41,11
Sauerstoff, O	4,68	—

Dehray (Compt. rend. **60**, 820) bestimmte die Dampfdichte im Schwefeldampf zu 148 ($\text{H} = 1$), während die Formel 171 verlangt. Die folgenden Bestimmungen im Schwefeldampf und Quecksilberdampf lieferten indessen Resultate, im Durchschnitt 172,5, welche genügend die normale Dampfdichte dieser Verbindung beweisen.

Dampfdichte des Monoxychlorids im Schwefeldampf, 440° .

	I.	II.
Gewicht des Ballons in der Luft . . .	21,6315	20,5745 Grm.
Barometer	754	761 MM.
Temperatur	11°	13°
Gewicht des Ballons mit Chlorid . . .	22,2965	21,0780 Grm.
Inhalt des Ballons	142,73	107,35 CC.
Dampfdichte ($\text{H} = 1$)	171,3	171,7

Dampfdichte des Monoxychlorids im Quecksilberdampf, 350° .

	III.	IV.
Gewicht des Ballons in der Luft . . .	22,6345	24,1850 Grm.
Barometer	764	767 MM.
Temperatur	10°	10°
Gewicht des Ballons mit Chlorid . . .	23,1415	24,7745 Grm.
Inhalt des Ballons	89,45	107,7 CC.
Dampfdichte	175,8	170,2

Wolframdioxychlorid, WCl_2O_2 .

Wird am Besten durch die Einwirkung von Chlor auf das braune Oxyd (WO_2) dargestellt. Die Verbindung findet bei mäßiger Erwärmung statt, wobei das Oxyd unter Temperaturerhöhung sich mit einer weißen Kruste überzieht. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt es ohne vorher zu schmelzen in hellgelben glänzenden vierseitigen Blättchen. Dabei findet eine theilweise Zersetzung statt in zurückbleibendes Oxyd WO_3 und Monoxychlorid, welches viel leichter flüchtig ist, als das gelbe Oxychlorid. An feuchter Luft ist es beständig und wird von kaltem Wasser nicht zersetzt. Auch nach mehrmaligem Abdampfen mit Wasser wird der Rückstand nicht ganz chlorfrei erhalten, und bei der Reduction mit Wasserstoff muß durch sehr vorsichtiges Erwärmen einem Verluste durch Verflüchtigung vorgebeugt werden.

Folgendes Resultat wurde bei der Analyse erhalten :

	Berechnet	Gefunden
Wolfram, W	64,32	64,11
Chlor, Cl_2	24,31	24,74
Sauerstoff, O_2	11,37	—
	100,00.	

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf gelang nicht, da keine vollständige Verflüchtigung bei dieser Temperatur stattfand.

Bromide des Wolframs.

Bromdampf, am Besten mit Kohlensäure verdünnt, wirkt auf rothglühendes Wolfram ein unter Bildung von Pentabromid, und nicht, wie zu erwarten war, von Hexabromid; Luft und Feuchtigkeit müssen besonders sorgfältig fern gehalten werden, da die Gegenwart von Oxybromid im Producte nicht zu erkennen ist.

Wolfram-Pentabromid, WBr_5 , bildet dunkelbraune Dämpfe, die sich zu dunkelbraunen nadelförmigen Krystallen verdichten. Es schmilzt bei 276° (corrigirt) und erstarrt wieder bei 273° ; der Siedepunkt ist 333° . In feuchter Luft und kaltem Wasser wird es sofort zersetzt unter Bildung von blauem Oxyd (W_2O_5) und Bromwasserstoff. Bei der Destillation bleibt ein Rückstand von niederen Bromiden, während Brom frei wird. Das Material zu Analyse I war direct durch Einwirkung von Brom auf Metall erhalten; für Analyse II wurde dasselbe Product 18 Stunden lang mit Brom auf 100° erhitzt und dann letzteres bei niedriger Temperatur abgetrieben. Die Analyse wurde ausgeführt wie die der Chloride; die Mischung von Bromwasserstoff und Brom wurde in schwefelige Säure geleitet.

Analyse des Wolfram-Pentabromids :

	I.	II.
Gewicht des Bromids	1,3750	1,6200
Gewicht des Wolframs	0,4570	0,5144
Gewicht des Silberbromids	2,0956	2,6339
Gewicht des Silbers	0,0129	0,0172
Procente Wolfram	33,24	31,75
Procente Brom	65,56	69,93.
	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
Wolfram, W	31,51	32,49
Brom, Br_5	68,49	67,74
	100,00	100,23.

Das Pentabromid ist ein unbeständiger Körper, der sich selbst in verschlossenen Gefäßen bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, unter Freiwerden von Bromdämpfen und Bildung niederer Bromide.

Reduction des Pentabromids in Wasserstoff.

Bei starkem Erhitzen des Pentabromids im Wasserstoffstrome findet sehr leicht eine Reduction zu Wolfram statt, welches dabei als leichte schwarze Masse auftritt, die an der

Luft sich unter Erglühen oxydirt. Eine grössere Quantität, längere Zeit bei einer Temperatur von 350° dem Wasserstoffstrome ausgesetzt, lieferte einen Rückstand von harten schwarzen Krusten, bedeckt mit einem sammetartigen Ueberzug. Das Aussehen sowie die Analyse zeigte, daß die Substanz nicht ganz homogen war.

Die Resultate der Analysen waren :

	I.	II.	III.
Wolfram	43,53	44,48	45,35
Brom	—	—	50,30.

Beim Behandeln mit Wasserstoff in einem Bade von Zinkchlorid destillirte eine reichliche Quantität von Pentabromid, Oxybromid und Brom ab und es blieb ein blauschwarzer sammetartiger Rückstand, dessen Zusammensetzung der Formel WBr_2 entsprach. Der Körper verhält sich gegen Wasser dem Dichlorid entsprechend, und bildet auch, beim Erhitzen im Salpetersäuredampf, reichliche Mengen von Ammoniumsalz.

Analysen des Wolframdibromids, WBr_2 :

	I.	II.	III.
Gewicht der Substanz	0,6354	1,1874	0,8040
Gewicht des Wolframs	0,3261	0,6149	—
Gewicht des Wolframtrioxyds .	—	—	0,5374
Gewicht des Silberbromids . .	0,6287	1,3112	—
Gewicht des Silbers	0,0260	0,0068	—
Procente Wolfram	51,32	51,78	53,01
Procente Brom	45,14	47,41	—

	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
Wolfram	53,49	52,03
Brom	46,51	46,26
	100,00	98,29.

Wolframoxybromide.

I. *Wolframmonoxybromid*, WBr_4O .

Diese Verbindung bildet sich zugleich mit dem Dioxybromid bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine er-

hitzte Mischung gleicher Theile von Wolfram und Wolframdioxyd. Es bildet braunschwarze glänzende Krystallnadeln, die durch vorsichtig geleitete Destillation von dem Dioxybromid, welches weniger flüchtig ist, befreit werden können. Der Schmelzpunkt ist 277° (corrigirt), der Siedepunkt 327° . Es wird an feuchter Luft und Wasser in analoger Weise wie das Monoxychlorid zersetzt.

Analysen von Wolframmonoxybromid, WBr_4O :

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Substanz . . .	0,9980	1,1985	1,2218	1,7388
Gewicht des Wolframs . . .	0,3665	0,4419	—	—
Gewicht des Wolframtrioxyds . . .	—	—	0,5624	—
Gewicht des Silberbromids . . .	—	1,6683	—	2,5041
Gewicht des Silbers . . .	—	0,0163	—	0,0130
Procente Wolfram . . .	36,72	36,87	36,50	—
Procente Brom . . .	—	60,25	—	61,83.

	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
Wolfram, W	35,38	36,69
Brom, Br_4	61,54	61,04
Sauerstoff, O	3,08	—
	100,00.	

II. Wolframdioxybromid, WBr_2O_2 .

Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf erhitztes Wolframdioxyd oder von Wolframpentabromiddämpfen auf Wolframtrioxyd. Die hell rothbraunen Dämpfe verdichten sich zu schwarzen prismatischen Krystallen, die nach dem Erkalten durchsichtig hellroth sind und ein gelbes Pulver liefern. Bei einer der Rothgluth nahen Temperatur sind sie flüchtig, unter theilweiser Zersetzung und Bildung von flüchtigem Monoxybromid und zurückbleibendem Oxyde. Kaltes Wasser bewirkt keine Zersetzung des Körpers.

Analysen des Dioxybromids :

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Substanz . . .	1,1550	0,9910	1,0077	0,7692
Gewicht des Wolframtrioxyds . . .	—	—	0,6265	0,4760
Gewicht des Silberbromids . . .	1,1080	0,9889	—	—
Gewicht des Silbers . . .	0,0131	—	—	—
Procente Wolfram . . .	—	—	49,27	49,07
Procente Brom . . .	41,65	42,46	—	—

		Berechnet	Gefunden
Wolfram, W		48,94	49,18
Brom, Br ₂		42,55	42,05
Sauerstoff, O ₂		8,51	—
		100,00.	

Wolframjodid, WJ₂.

Wenn Joddämpfe über rothglühendes Wolfram geleitet werden, setzt sich, ganz nahe der erhitzten Stelle der Röhre, eine sehr geringe Menge von schuppigen metallischgrünen Krystallen ab. Dieselben bilden sich ebenfalls, wenn Wolframdioxyd mit Jod erhitzt wird. Es ist nicht unzersetzt flüchtig und wird von Wasser nicht angegriffen.

Analysen des Wolframjodids, WJ₂ :

Gewicht der Substanz	0,9142
Gewicht des Wolframtrioxyds . .	0,4953
Gewicht der Silberchlorids . . .	0,5850.

	Berechnet	Gefunden
Wolfram, W	42,01	42,95
Jod, J ₂	57,99	56,64
	100,00	99,59.

Bei der Analyse wurde das Jodid im Luftstrome zu Trioxyd oxydirt, das freigewordene Jod in schwefliger Säure gelöst und schliesslich das gefällte Jodsilber in Chlorsilber übergeführt.

Atomgewicht des Wolframs.

I. *Durch Reduction des Wolframtrioxyds.*

Auf die Schwierigkeit, vollständig reines Wolframtrioxyd zu bereiten, ist schon von Dumas aufmerksam gemacht worden (diese Annalen **105**, 105). Spuren von Alkalien bewirken die Bildung eines grünlichen Oxyds, welches nicht vollständig reducirt wird. Es wurde daher Wolframtrioxyd bereitet durch Zersetzung von Oxychlorid mit Wasser und vollständiges Auswaschen des hellcanariengelben Pulvers. Beim

Glühen in einer Verbrennungsröhre im Luftstrome, zum Zwecke vollständiger Austreibung des Chlors, nahm das Trioxyd eine grünliche Färbung an, die einer Aufnahme von Alkali zugeschrieben werden muß. Es wurde daher eine andere Menge in einer Platinschale geglüht, wobei ein rein gelbes Product erhalten wurde. Dasselbe wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt, das Metall an der Luft wieder oxydirt und diese Bestimmung mit demselben Präparate wiederholt ausgeführt. Platin wird von Wolfram angegriffen, es wurde daher die Substanz in einem Porcellanschiffchen innerhalb einer Porcellanröhre geglüht. Nach jeder Reduction zeigte sich das Schiffchen mit einem metallischen Anfluge überzogen, der bei der Oxydation wieder verschwand. Ein vor dem Schiffchen eingeschobenes leeres Porcellanschiffchen zeigte keinen Anflug und keine Gewichtsveränderung, woraus geschlossen wurde, daß kein wesentlicher Verlust durch Verflüchtigung stattfindet.

Folgende Wägungen wurden erhalten :

Wägungsröhre + Schiffchen nach dreistündigem Erhitzen im Luftstrome	63,0573
Wägungsröhre + Schiffchen + Trioxyd nach dreistündigem Erhitzen im Luftstrome	70,9413
Wägungsröhre + Schiffchen + Wolfram reducirt in Wasserstoff	69,3011
Wägungsröhre + Schiffchen + Trioxyd oxydirt im Luftstrome	70,9379
Wägungsröhre + Schiffchen + Wolfram reducirt in Wasserstoff	69,3054
Wägungsröhre + Schiffchen + Wolfram, nochmals erhitzt in Wasserstoff	69,3061
Wägungsröhre + Schiffchen + Trioxyd, nach Oxydation im Luftstrome	70,9365.

Hieraus ergibt sich :

1. Ursprüngliches Gewicht des Oxyds . . . . . 7,8840 Grm.
2. Oxyd nach der Wiederoxydation 7,8806
3. Oxyd nach der zweiten Wiederoxydation 7,8792
4. Metall nach erster Reduction 6,2438
5. Metall nach zweiter Reduction 6,2481
6. Metall nach dritter Reduction . . . . . 6,2488.

Berechnet man das Atomgewicht aus dem Mittel der zweiten und dritten Bestimmung, so erhält man aus 7,8799 Grm. Oxyd 6,24845 Grm. Metall oder 79,296 pC., entsprechend

dem Atomgewichte 183,84. Dem Atomgewichte 184 entsprechend müßten 7,8799 Grm. Oxyd 6,2496 Metall liefern, also eine Differenz von 0,00115 Grm. von dem beobachteten Gewichte.

II. *Aus der Analyse des Hexachlorids.*

Reines Hexachlorid wurde aus reinem Metalle erhalten, welches selbst aus Oxychlorid dargestellt war. Das Product war frei von Oxychlorid und lieferte ein rein gelbes Oxyd bei der Behandlung mit Wasser, ein Beweis für die Abwesenheit von Pentachlorid. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in der zur Analyse bestimmten ausgezogenen Verbrennungsröhre gewogen und im Wasserstoffstrome reducirt und die condensirte Salzsäure durch Silberlösung gefällt. Zur Wolframbestimmung wurde das Chlorid in einem Porcellanschiffchen zwei Tage lang einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt und dann in einer Porcellanröhre im Wasserstoffstrome reducirt.

Folgende Wägungen wurden erhalten :

a) Chlorbestimmung :

Gewicht des Hexachlorids	19,570
Gewicht des Silberchlorids	42,8775
Gewicht des Silbers am Platindrahte	0,0265
Totales Gewicht des Silberchlorids, berechnet	42,4127
Procente Chlor	53,605.

b) Wolframbestimmung :

Gewicht des Hexachlorids	10,4326
Gewicht des Wolframs	4,8374
Procente Wolfram	46,368.

Hieraus folgt das Atomgewicht 184,25 und als Mittel aus dieser und der obigen Bestimmung 184,04.

Zum Schlusse habe ich Herrn Rocholl für seine eifrige Hülfe bestens zu danken.

Owens College, Manchester, 29. Februar 1872.