

98. Jul. Philipp: Ueber Wolframbronzen.

(Eingegangen am 2. März.)

Woehler¹⁾ erhielt durch Erhitzen von saurem Natriumwolframat in getrocknetem Wasserstoffgase einen krystallisirten Körper von goldgelber Farbe, welchen er den damals herrschenden Anschauungen gemäss als eine salzartige Verbindung von Wolframoxyd und Natron betrachtete; aus der Bestimmung des Wolframs (es wurden 92.4 pCt. WO_3 gefunden; zwei Natronbestimmungen ergaben 10.6 und 8.8 pCt.) leitete er die Formel $2\text{WO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ her. Malaguti²⁾ fand $\text{WO}_3 = 93.15$ pCt., $\text{Na}_2\text{O} = 8.06$ pCt. Aus diesen Zahlen, sowie aus dem Gewichtsverlust, welchen saures Natriumwolframat durch Erhitzen im Wasserstoff erleidet, folgerte derselbe die seither angenommene Formel $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$. Malaguti giebt nicht die Farbe der von ihm untersuchten Wolframbronze an, erwähnt jedoch, dass dieselbe in ihren Eigenschaften der Beschreibung, welche Woehler von diesem Körper giebt, vollkommen entspreche, so dass wohl anzunehmen ist, dass auch er goldgelbe Bronze untersucht hat. Wright³⁾ suchte auf Veranlassung Woehler's neue Methoden zur Darstellung des interessanten Körpers auf; er fand, dass derselbe mit grosser Leichtigkeit erhalten werde durch allmähliches Hineinwerfen von metallischem Zinn in geschmolzenes saures Natriumwolframat. Der Wolframsäuregehalt der auf diese Weise dargestellten goldfarbigen Würfel betrug, wie es die von Malaguti aufgestellte Formel annähernd verlangt, 93.55 pCt. und 93.61 pCt. Zettnow⁴⁾ erhielt rothe Würfel, welche beim Glühen gelb wurden, giebt aber deren Zusammensetzung nicht an. Scheibler⁵⁾ stellte endlich durch Electrolyse des geschmolzenen sauren Natriumwolframiates eine neue, hierher gehörende Verbindung, eine blaue Wolframbronze dar, welcher er auf Grund der Analysen ($\text{WO}_3 = 96.08$ und 96.95 pCt., $\text{Na}_2\text{O} = 4.93$ und 4.85 pCt.) die Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{W}_2\text{O}_5$ gab.

In Gemeinschaft mit P. Schwebel⁶⁾ fand ich, dass die sonst Säuren und Alkalien gegenüber ungemein widerstandsfähige gelbe Wolframbronze sofort Zersetzung erleidet, wenn sie im fein gepulverten Zustande mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt wird; es scheidet sich metallisches Silber aus, während Natriumwolframat in Lösung geht. Da die Menge des ausgeschiedenen Silbers ein Aequivalent ist

1) Poggendorff's Ann. II, 350.

2) Ann. de chim. et de phys. Sér. II, LX, 284.

3) Liebig's Ann. LXXIX, 221.

4) Poggendorff's Ann. CXXX, 261.

5) Journ. f. pr. Chemie LXXXIII, 321.

6) Diese Berichte XII, 2234.

für die Sauerstoffmenge, deren die Verbindung zur vollständigen Oxydation bedarf, so war durch diese Reaktion ein äusserst empfindliches, zur genaueren Untersuchung der Zusammensetzung der Bronzen geeignetes Mittel gegeben. Zwei schöne, goldgelbe Präparate schieden ca. 40 pCt. Silber aus, während der von Malaguti aufgestellten Formel $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ nur 29.11 pCt. entsprechen; auch die Mengen der durch Analyse gefundenen Wolframsäure und des Natrons zeugten für die Unrichtigkeit dieser Formel. Wir glaubten, für die gelbe Bronze die wenn auch nicht ganz mit den von uns gefundenen Zahlen übereinstimmende Formel NaWO_3 aufstellen zu müssen.

Bei der wiederholten Darstellung der Wolframbronze nach der Wright'schen Methode wurden später häufig verschiedenfarbige, insbesondere rothgelbe (tombakfarbige) und prachtvoll purpurrothe Präparate erhalten. Die leichte Zersetzbarkeit durch ammoniakalische Silberlösung war allen gemein und die Untersuchung ergab, je nach der Farbe der Bronze, für die ausgeschiedenen Silbermengen sehr bedeutende Differenzen. Es war mithin der Nachweis geliefert, dass mehrere ähnliche Verbindungen von verschiedenartiger Zusammensetzung existirten, welche eine genauere Untersuchung erforderlich machten. Derselben stellten sich jedoch bedeutende Schwierigkeiten in den Weg; die angewandten Trennungsmethoden für Wolframsäure und Natron gaben für den vorliegenden Zweck nicht immer befriedigende Resultate, vor allem aber musste die Darstellung der einzelnen Bronzen im reinen Zustande erst zum Gegenstande besonderer Versuche gemacht werden. Wohl gelingt es, alle fremdartigen Beimengungen, Natriumwolframate, Wolframoxyde u. a. zu entfernen, der Umstand jedoch, dass in den meisten Fällen Gemenge verschiedenartiger Bronzen erhalten werden, dass sogar scheinbar homogene, gleichfarbige Präparate in grösseren Krystallen häufig ihre Farbe nur einem dünnen Ueberzuge verdanken, während der innere Kern, die Hauptmasse, andersfarbig war, erhöhte die Schwierigkeit der Untersuchung und gab, insbesondere am Anfange derselben, als die zu berücksichtigenden Verhältnisse noch nicht mit genügender Klarheit übersehen werden konnten, zu mannichfachen Irrthümern Anlass.

Methoden der Analyse.

Behufs Ermittlung der Menge des Silbers, welches aus ammoniakalischer Silberlösung ausgeschieden wird, wurde das fein geriebene Pulver mit letzterer kurze Zeit in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Das resultirende Silber hat in Folge seiner feinen Zertheilung die Eigenschaft, leicht durch das Filtrum zu gehen; es wird dies verhindert, wenn man sich zum Auswaschen einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat mit schwachem Ammoniaküberschuss bedient. Das Silber wurde nach dem Glühen gewogen und alsdann in

Salpetersäure gelöst; es bleibt hierbei stets ein Rückstand (Wolframsäure), welcher nach dem Erwärmen der Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe besitzt und von der Menge des Silbers in Abzug gebracht wird. P. Schwebel und ich theilten bereits früher mit, dass es nicht gelang, das Silber in einem derartigen Zustande der Reinheit zu erlangen, dass es in Salpetersäure ohne Rückstand löslich wäre. Trotz vielfacher Aenderung der Versuchsbedingungen ist es mir nur geglückt, die Menge des Rückstandes zu verringern, nicht aber ihn ganz zu beseitigen. Veranlasst wird derselbe wohl durch eine Beimengung von schwer löslichem Ammonium- resp. Natriumammoniumwolframate, dessen Menge verringert wird, wenn die Flüssigkeit möglichst heiss filtrirt und das in der Schale zurückbleibende Silber noch einmal mit verdünntem Ammoniak erwärmt wird. Es blieben nach Auflösung des Silbers im Durchschnitt ca. 1 pCt. (von der angewandten Bronze) Wolframsäure, und zwar in der Mehrzahl der Fälle weniger als dieses zurück; der hierdurch möglicherweise verursachte kleine Fehler ist jedoch in Anbetracht der ungemein grossen Empfindlichkeit der Reaktion ($216 \text{ Ag} = 16 \text{ O}$) ohne jeden bemerkenswerthen Einfluss auf das Resultat.

Es lag nahe, das Filtrat vom Silber, welches neben überschüssigem Silber die Wolframsäure und das Natron enthält, zur Bestimmung der letzteren zu benutzen. In Folge der Anwesenheit des Silbers sind jedoch die üblichen Trennungsmethoden nicht ohne Weiteres zu verwenden. Zu befriedigenden Resultaten führt folgendes Verfahren: Das feine Pulver der Wolframbronze wird durch einen sehr grossen Ueberschuss von ammoniakalischer Silberlösung (auf 1 g Substanz wurden im Durchschnitt 2—2.5 g. AgNO_3 angewandt) zersetzt. Erhitzt man alsdann das Filtrat, nachdem der grösste Theil des Ammoniaks durch Abdampfen verjagt und eine genügend grosse Menge Salpetersäure hinzugefügt worden, zum Kochen, so wird fast die gesammte Menge der Wolframsäure ausgeschieden. Versäumt man die erwähnte Vorsichtsmaassregel, wird eine kleinere Menge Silberlösung zur Zersetzung benutzt, so ist vollständige Trennung der Wolframsäure vom Natron durch Salpetersäure unmöglich. Filtrirt man die Wolframsäure bald, nachdem sie durch Kochen gelb geworden, so hält sie häufig kleine Mengen von Silber zurück, welche ihr nach dem Glühen durch Kochen mit Salpetersäure entzogen werden können. Lässt man jedoch die Flüssigkeit vor der Filtration längere Zeit (ca. 12 Stunden) stehen, so ist die Wolframsäure nach dem Glühen frei von Silber. Die abfiltrirte Wolframsäure wird mit verdünnter Salpetersäure (Gemenge von gleichen Volumen Salpersäure von 1.2 Volumengewicht und Wasser) ausgewaschen und das Filtrat, nachdem das Silber durch Salzsäure ausgefällt worden, zur Trockniss verdampft. Wird die trockene Masse mit Ammoniak

befeuchtet und der Ueberschuss desselben wieder verdunstet, so bleibt nach dem Erhitzen mit Salzsäure noch eine kleine Menge Wolframsäure, einige Milligramme, zurück. Die schliessliche Bestimmung des Natrons in Form von Chlornatrium verursacht keine Schwierigkeit.

Dieses Verfahren wurde bei der Mehrzahl der Analysen zur Anwendung gebracht; es hat immerhin den Uebelstand, dass die Wolframsäure in drei verschiedenen Mengen zur Abscheidung und Wägung gelangt, andererseits aber den Vortheil, dass die ganze Analyse mit ein und derselben Menge Substanz ausgeführt werden kann. Ist genügend Material vorhanden, so empfiehlt es sich jedoch, die Bestimmung des Silbers einerseits, die der Wolframsäure und des Natrons andererseits in gesonderten Mengen auszuführen; für letzteren Zweck eignet sich vortrefflich das von Woehler angegebene Verfahren, nach welchem die Bronze mit Schwefel im bedeckten Tiegel geschmolzen und die resultirende grauschwarze Masse durch Erhitzen mit Königswasser zersetzt wird. Die ausgeschiedene, schön gelbe, leicht zu filtrirende und auszuwaschende Wolframsäure wurde, ohne die Flüssigkeit zur Trockniss abzudampfen, direkt filtrirt und mit Salpetersäure von oben angegebener Concentration ausgewaschen. Das Filtrat enthält alsdann keine oder doch nur äusserst geringe Spuren von Wolframsäure; im letzteren Falle werden dieselben während des Verdampfens der sehr sauren Flüssigkeit ausgeschieden.

Die blaue Bronze muss mit ammoniakalischer Silberlösung im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 120° erhitzt werden; in offenen Gefässen ist die Zersetzung unvollständig. Für die Bestimmung des Wolframs und Natriums in der blauen Bronze ist, entgegen der Angabe von Scheibler, die Woehler'sche Methode gleichfalls vortrefflich zu verwenden; nur ist es nöthig, das feine Pulver mit Schwefel mehrere (7—8) Mal im bedeckten Tiegel zu schmelzen und jedesmal den überschüssigen Schwefel durch Erhitzen zu verjagen. Die entstandene Schwefelverbindung wird alsdann leicht und in kurzer Zeit durch Königswasser oxydirt. Auch das von Scheibler angewandte Verfahren (Schmelzen mit Aetzbaryt) giebt gute Resultate, ist aber umständlicher und in Folge der Nothwendigkeit, grössere Mengen von Baryumsulfat auszuwaschen, langwieriger.

Darstellung der Bronzen mittelst Zinn.

Nach der von Wright angegebenen Methode wurden 4 Arten von Wolframbronzen erhalten, welche sich durch goldgelbe, rothgelbe, purpurrothe und blaue Farbe unterscheiden. Die ersten beiden krystallisiren stets in würfelförmlichen Formen, die rothe Verbindung wurde theils in Würfeln, theils in formlosen Stücken, die blaue endlich in Krystallen von prismatischer Form erhalten. Unter sonst gleichen

Bedingungen werden aus säureärmeren Gemischen die ersteren Bronzen, aus säurereicheren die letzteren erhalten. Jedoch hängt dies nicht allein von der Zusammensetzung des angewandten Natriumwolframiates, sondern auch von der Menge des Zinns und der Zeitdauer des Schmelzens ab, so dass aus sehr sauren Gemischen bei Anwendung von sehr viel Zinn und längerer Einwirkung derselben Bronzen von gelber Farbe, sowie andererseits aus weniger saurem Salze durch wenig Zinn und nur kurze Zeit unterhaltenes Schmelzen solche von rother, selbst blauer Farbe erhalten werden können. Dieses Zusammenwirken verschiedener Faktoren ist die Ursache, dass sich in den meisten Fällen Gemenge mehrerer der oben erwähnten Verbindungen bilden und dass zur Darstellung homogener reiner Präparate die Innehaltung ganz bestimmter Verhältnisse und Versuchsbedingungen erforderlich ist.

Die gelben Bronzen lassen sich am leichtesten rein und in schönen grossen Krystallen erhalten; sie bilden sich stets, wenn ein Gemisch von 2 Molekülen normalen Natriumwolframiats und 1 Molekül Wolframsäureanhydrid (also ein Gemisch, welches auf 2 Moleküle Na_2O 3 Moleküle WO_3 enthält) zum Schmelzen erhitzt, das Zinn (am besten in Form von Stanniol) allmählich hinzugefügt und das Ganze längere Zeit (1—2 Stunden) in ruhigem Fluss erhalten wird. Bei wiederholten Versuchen wurden 60 bis 80 g jenes $1\frac{1}{2}$ fach sauren Wolframiats und 30 g Stanniol angewandt. Es resultirten Krystalle, welche im Verhältniss zu der geringen Menge der angewandten Materialien eine bedeutende Grösse (Würfel von mehr als $\frac{1}{2}$ cm Kantenlänge) besaßen. Durch Auskochen der Schmelze mit Wasser lösten sich die grösseren Krystalle ohne Weiteres los, während die kleineren in üblicher Weise durch successives Auskochen mit concentrirter Salzsäure und verdünnter Natronlauge gewonnen und gereinigt wurden. Je nach Umständen wurden auf diese Weise gelbe oder rothgelbe Krystalle erhalten; es ist mir nicht möglich gewesen, die näheren Bedingungen, unter welchen die eine oder andere Art der Bronzen erzeugt wird, festzustellen. Jedenfalls ist die Temperatur und Zeitdauer von wesentlichem Einfluss, aber auch durch das wiederholte Auskochen mit Säure und Natron scheinen besonders die kleineren Krystalle nach der einen oder anderen Richtung hin, Veränderung zu erleiden. Die grösseren Krystalle von scheinbar reingelber Farbe verdanken dieselbe häufig nur einem dünnen Ueberzuge, der durch wiederholtes Auskochen mittelst Salzsäure und Aetznatron entfernt werden konnte; der innere zurückbleibende Kern besass eine rothgelbe Farbe.

Das feine Pulver dieser Bronzen ist hellbraun gefärbt und giebt in Wasser aufgerührt eine Flüssigkeit, welche das Licht mit schön blauer Farbe durchscheinen lässt.

	Gelbe Bronze				Rothgelbe Bronze				
Ag	35.17	35.2	36.1	35.95	33.86	34.44	34.84	34.73	34.97
W ₂ O ₇	—	92.19	—	—	—	—	—	92.76	92.62
Na ₂ O	—	10.65	9.89	—	10.2	—	—	10.13	10.22

Die diesen Zahlen entsprechenden Formeln liegen in der Mitte zwischen $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ und $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$. Die Formel $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$ ($= 3\text{NaWO}_3 + \text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$) verlangt: $\text{Ag} = 35.83\text{WO}_3 = 92.37\text{Na}_2\text{O} = 10.29$; die Formel $\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$ ($= \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$) verlangt $\text{Ag} = 34.5\text{WO}_3 = 92.65$ und $\text{Na}_2\text{O} = 9.9$; erstere drückt die Zusammensetzung der gelben, letztere die der rothgelben Bronze aus.

In Anbetracht der grossen Aehnlichkeit, welche beide Verbindungen in der Farbe sowohl, wie Zusammensetzung zeigen, dürften die mitgetheilten analytischen Daten vielleicht nicht genügend zur Aufstellung zweier verschiedener Formeln erscheinen; die Annahme, dass es sich hier um ein und dieselbe Verbindung handle, welche die verschiedenartige Färbung irgend welcher Zufälligkeit verdankt, erscheint im ersten Augenblick naheliegend. Wenn auch in der That auf die mitgetheilten Werthe für Wolframsäure und Natron wenig Gewicht zur Entscheidung der Frage zu legen ist, da es fraglich ist, ob die angewandten Methoden mit genügender Schärfe die nur wenig von einander abweichende Zusammensetzung der beiden Formeln entsprechenden Verbindungen zu constatiren erlauben, so zwingen doch die gefundenen Werthe für die Menge des ausgeschiedenen Silbers zur Auseinanderhaltung der erwähnten Formeln. Die Bestimmung des Silbers ist so einfach, die beiden Verbindungen entsprechenden Silbermengen sind so verschieden, dass Beobachtungsfehler hier ausgeschlossen erscheinen. Die Erwägung nun, dass der verschiedenen Farbennüance stets verschiedene Mengen ausgeschiedenen Silbers entsprechen, dass die Mehrzahl der mittelst Zinn aus dem Gemisch $2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3$ dargestellten Bronzen die charakteristische rothgelbe Farbe (der Formel $\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$ entsprechend) zeigt und dass endlich die Verbindung $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$ auch als Anfangsglied in der Reihe der durch Wasserstoff dargestellten Bronzen auftritt, lässt die Aufstellung verschiedener Formeln für die gelbe und rothgelbe Verbindung gerechtfertigt erscheinen.

Hierher gehören nun jedenfalls auch die früher von Schwebel und mir untersuchten Bronzen. Das Verhältniss von Wolfram zu Natrium ist nicht, wie wir damals glaubten annehmen zu müssen, 1 : 1, sondern wie 5 : 6 zu setzen. Eine genauere Besichtigung der Krystalle zeigte, dass viele derselben Einschlüsse von kleinen schwarzen Partikelchen enthielten, welche wahrscheinlich aus metallischem Wolfram bestehen. Da metallisches Wolfram gleichfalls ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt und da ein Atom Wolfram 6 Atome Silber entspricht, so ist der damals

gefundene Ueberschuss an Silber durch kleine Beimengung von metallischem Wollfram leicht erklärt. Die eine der damals untersuchten Bronzen ergab, nachdem die verdächtigen Partikeln möglichst ausgesucht worden, 37.83 pCt. Silber. Von den zahlreichen gelben Bronzen, welche ich später darstellte, schied keine mehr als ca. 36 pCt. Silber aus, so dass eine Verbindung von der Zusammensetzung NaWO_3 (welche 42.35 pCt. Silber erfordern würde) nicht zu existiren scheint.

Auch durch Schmelzen eines Gemisches von 1 Molekül Na_2WO_4 und 1 Molekül WO_3 mit Zinn während sehr langer Zeit (es wurden 100 g des Gemisches mit 30 g Stanniol 3 Stunden lang in ruhigem Fluss erhalten) wurden sehr grosse Krystalle von rothgelber Bronze mit gelbem Ueberzug erhalten.

Rothe Bronze. Werden saurere Salze, als diejenigen, welche zur Darstellung der gelben Verbindungen benutzt wurden, insbesondere Gemische, welche auf 2 Moleküle Na_2O 5 oder 6 Moleküle WO_3 enthalten, mit Zinn geschmolzen, so erhält man vorzugsweise eine prachtvoll purpurroth gefärbte Bronze, welche je nach der Menge des angewandten Zinns, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur mit gelber oder blauer Bronze gemischt ist. Fast rein, ohne bemerkbare Beimengung anders gefärbter Verbindungen, wurde dieselbe bei Anwendung folgender Gemische gewonnen, welche $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Gebläse in möglichst ruhigem Fluss erhalten wurden:

I. 12.6 Na_2CO_3 wurden mit 68.9 g WO_3 ($2\text{Na}_2\text{O} + 5\text{WO}_3$) zusammengeschmolzen und 20 g Stanniol hinzugefügt.

II. 10.9 g Na_2CO_3 wurden mit 71.7 g ($2\text{Na}_2\text{O} + 6\text{WO}_3$) zusammengeschmolzen und 20 g Stanniol hinzugefügt.

Das feine Pulver der rothen Bronze ist schön roth gefärbt und giebt, in Wasser aufgerührt, eine Flüssigkeit, welche das Licht mit grüner Farbe durchscheinend lässt. Die Untersuchung ergab:

	I	II	III	IV	V
Ag	29.15	29.01	29.04	30.43	28.11
WO_3	94.03	93.28	—	93.96	93.79
Na_2O	9.02	8.65	—	8.55	8.05

Es berechnet sich hieraus die Formel $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$, welche erfordert $\text{Ag} = 29.11 \text{WO}_3 = 93,8 \text{ pCt } \text{Na}_2\text{O} = 8.36$. Der rothen Bronze kommt demnach die Formel zu, welche man bisher nach Malaguti's Vorgang der gelben gegeben hatte.

Blaue Bronze. Schmilzt man noch saurere Gemische, welche auf 1 Molekül Na_2O mehr als 3 Moleküle WO_3 enthalten, mit Zinn kurze Zeit zusammen, so erhält man nach wiederholtem abwechselndem Auskochen der Masse mit Salzsäure und verdünntem Natron (zuletzt, wenn die Hauptmasse des Natriumwolframiates zersetzt ist, wendet man zweck-

mässig kohlensaures Natron an, da Aetznatron nach längerer Zeit zersetzend auf die blaue Bronze einwirkt) grosse Massen einer schön blauen Verbindung in prismatischen Krystallen, welche jedoch in den meisten Fällen mit rothen und gelben Würfeln untermischt sind. Die Analyse einer so dargestellten blauen Bronze, welche nur äusserst kleine Beimengungen von rothen Krystallen enthielt, ergab: $\text{Ag} = 18.11$, $\text{WO}_3 = 96.43$, $\text{Na}_2\text{O} = 5.41$. Die hieraus berechnete Formel $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ verlangt $\text{Ag} = 17.91$, $\text{WO}_3 = 96.19$, $\text{Na}_2\text{O} = 5.14$. Diese Verbindung ist jedenfalls identisch mit derjenigen, welche Scheibler durch Elektrolyse des sauren Natriumwolframiates dargestellt und welcher derselbe die Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{W}_2\text{O}_5$ gegeben hat; die letztere würde jedoch 36.3 pCt. Silber erfordern.

Eine durch Elektrolyse dargestellte kleine Menge der blauen Bronze ergab bei der Untersuchung: $\text{Ag} = 16.3$, $\text{WO}_3 = 96.43$, $\text{Na}_2\text{O} = 4.87$, mithin Zahlen, welche gleichfalls der Formel $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ annähernd entsprechen. Uebrigens lassen sich sämmtliche, durch Zinn dargestellte Bronzen auch durch Elektrolyse der geschmolzenen, sauren Natriumwolframate erhalten. Sehr saure Gemische ergaben die blaue, weniger saure die gelbe und rothe Bronze. Doch ist in allen Fällen die Ausbeute so gering, dass die Darstellung nach dieser Methode wenig vortheilhaft erscheint.

Das Volumgewicht aller, mittelst Zinn dargestellter, Bronzen varürt bei 16—18° C. zwischen 7.2 und 7.3.

Darstellung der Wolframbronzen durch Reduktion saurer Natriumwolframate mittelst Wasserstoff.

Diese ursprünglich von Wöhler angewandte Methode giebt bedeutend grössere Ausbeute als die Reduktion durch Zinn; man erhält jedoch selbstverständlich die Bronzen nicht in so grossen und schönen Krystallen wie nach letzterer Methode. Auch durch Reduktion mittelst Wasserstoff lassen sich fast sämmtliche, mittelst Zinn dargestellte Verbindungen, besonders leicht die gelbe und rothe, erhalten. Unter sonst gleichen Bedingungen hängt die Natur der zu erwartenden Bronze von der grösseren oder geringeren Acidität des Natriumwolframiates ab, so dass aus saurem Salze die rothe, aus weniger saurem die gelbe Bronze erhalten wird. Ausser der sauren Natur des Salzes ist jedoch auch die Temperatur und Dauer der Einwirkung von wesentlichem Einfluss, zumal die erzeugten Verbindungen bei höherer Temperatur durch Wasserstoff unter Abscheidung von Wolframoxyden zersetzt zu werden scheinen. Jedes saure Natriumwolframat, im Wasserstoffstrom erhitzt, wird zunächst bei schwacher Erwärmung blau, dann roth, und bei höherer Temperatur gelb; wird die Hitze noch weiter gesteigert, so schwärzt sich die Masse durch ausgeschiedenes, metallisches Wolfram.

Die Blaufärbung bei niederer Temperatur ist jedoch nur vorübergehend, so dass dieses Verfahren zur Darstellung der blauen Bronze nicht anwendbar ist, während es sich vortrefflich zur Erzeugung der gelben und rothen Verbindung eignet. Der mit der Temperatur wechselnde Einfluss des Wasserstoffs gestattet leider nicht, wie anfangs vermuthet wurde, die Vorgänge bei der Reduktion quantitativ zu verfolgen; der Gewichtsverlust, welchen ein saures Natriumwolframat beim Erhitzen in Wasserstoff erleidet, ist je nach der angewandten Temperatur ein verschiedener.

Das Gemisch $2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3$ eignet sich wegen zu leichter Schmelzbarkeit nicht zur Darstellung von Bronzen; auf der Oberfläche der flüssigen Masse bildet sich ein schwimmendes Häutchen der goldgelben Verbindung, welches die Einwirkung des Wasserstoffs auf das übrige Wolframat verhindert.

Aus dem Gemisch $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3$ kann sowohl die rothe wie gelbe Bronze erhalten werden. Lässt man das Gas nur kurze Zeit bei möglichst geringer Hitze einwirken, so bleibt, wenn die Masse nach einander mit Wasser, Salzsäure und Natriumcarbonat ausgekocht wird, purpurrothe Bronze von derselben Zusammensetzung wie die vermittelst Zinn dargestellte zurück. Immerhin ist es schwierig, die Temperatur und Dauer der Einwirkung zur Erzeugung dieser Verbindung passend zu reguliren. Dagegen bietet die Darstellung der goldgelben Bronze mittelst des Salzes $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ keine Schwierigkeit; es ist für diesen Zweck nothwendig, die Temperatur bis zur schwachen Rothgluth zu steigern und die Dauer der Einwirkung möglichst lange auszudehnen. Zweckmässig ist es, die Operation nach einiger Zeit, wenn keine Wasserbildung mehr wahrnehmbar ist, zu unterbrechen, die Masse (es wurden zu jedem Versuche 15—20 g $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ verwandt) herauszunehmen, zu zerreiben und alsdann noch einmal längere Zeit der Einwirkung des Wasserstoffs bei schwacher Rothgluth auszusetzen. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man nach dem Auskochen mit Wasser (wodurch ziemlich viel Na_2WO_4 ausgezogen wird), Salzsäure und Natriumcarbonat eine prachtvoll goldgelb gefärbte Bronze von der Zusammensetzung der mit Zinn dargestellten.

	I	II	III	IV	V	VI
Ag	35.44	36.72	36.22	36.04	—	—
WO_3	—	91.92	91.71	92.5	92.11	92.21
Na_2O	10.77	10.88	10.83	—	10.39	10.19

Vier anderweitige Bestimmungen des Silbers ergaben 35.5, 35.79, 35.83 und 35.95 pCt. Die Formel der Verbindung ist mithin $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$. Die Bildung derselben aus $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ und Wasserstoff ist in folgender Weise zu erklären: Zunächst geht die Zersetzung nach der Gleichung $2\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{H} = \text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ vor sich; unter-

bricht man die Operation im richtigen Augenblick, so wird rothe Bronze erhalten. Bei längerer Einwirkung dagegen, insbesondere bei stärkerer Hitze, wirkt jedoch das gleichzeitig gebildete, normale Natriumwolframat auf die rothe Verbindung $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$, derselben Wolframsäure entziehend (siehe später), ein, und es entsteht gelbe Bronze.

Auch aus dem sauren Natriumwolframate, $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$, kann sowohl rothe wie gelbe Bronze erhalten werden; erstere bildet sich wiederum, wenn die Masse nur kurze Zeit bei mässiger Hitze der Einwirkung des Gases angesetzt, letztere, wenn die Reduktion bei schwacher Rothgluth bis zu Ende geführt wird. Ist die Operation in letzterem Falle richtig geleitet worden, so werden aus der erkalteten Masse durch Wasser nur unbedeutende Mengen von normalem Natriumwolframat ausgezogen, so dass die Bildung der gelben Bronze glatt nach der Gleichung $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} - 5\text{H} = 2\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$ ($\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$?) stattzufinden scheint. Die Zusammensetzung $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$ kommt jedenfalls auch der von Wöhler dargestellten goldgefärbten Bronze zu; Darstellung sowohl wie Eigenschaften, insbesondere die von demselben mitgetheilten analytischen Bestimmungen ($\text{WO}_3 = 92.4$, $\text{Na}_2\text{O} = 10.6$) bestätigen diese Ansicht.

Das dreifach saure Natriumwolframat $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ (erhalten durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 und 2 Molekülen WO_3) wird durch Glühen im Wasserstoff erst blan, dann prachtvoll roth gefärbt. Die so dargestellte rothe Bronze ergab: $\text{Ag} = 32.5\text{WO}_3 = 93.39\text{Na}_2\text{O} = 8.53$, also Zahlen, welche annähernd der Formel $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ genügen. Wird das Salz zu lange oder bei zu hoher Temperatur der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt, so nimmt die Bronze eine rothgelbe Farbe an, ohne dass die Zusammensetzung sich wesentlich zu ändern scheint (Gef. $\text{Ag} = 28.86$ und 29.13 pCt.). Möglicherweise wird die Färbung durch sehr kleine Mengen von Wolframoxyden verursacht.

Entwässertes metawolframsaures Natrium $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ endlich wird durch Glühen in Wasserstoff zunächst vorübergehend blau, alsdann jedoch roth und schliesslich bei gesteigerter Temperatur gelb. Es gelingt jedoch nicht, homogene Produkte zu erzielen; die erzeugten, anscheinend rothen und gelben Bronzen sind vermuthlich Gemenge der entsprechenden reinen Verbindungen mit Wolframoxyden. Dem entspricht auch der bedeutende Gewichtsverlust, welchen das Salz beim Glühen in Wasserstoff erleidet, welcher bedeutend grösser ist, als der Bildung einer dieser Bronzen entsprechen würde.

Gegenseitige Beziehungen der Wolframbronzen.

Durch Zersetzung von sauren Natriumwolframiaten mittelst Zinks, Wasserstoffs oder des elektrischen Stroms erhält man demnach Reduktionsprodukte, welche je nach der Farbe eine verschiedenartige

Zusammensetzung zeigen. Von diesen sind dargestellt 1) eine rein goldgelbe ($\text{Na}_5 \text{W}_6 \text{O}_{18}$), 2) eine rothgelbe ($\text{Na}_4 \text{W}_5 \text{O}_{15}$), 3) eine purpurrothe ($\text{Na}_2 \text{W}_3 \text{O}_9$) und endlich eine blaue Verbindung ($\text{Na}_2 \text{W}_5 \text{O}_{15}$). Die Wolframbronzen entstehen aus sauren Natriumwolframiaten durch Verlust von Sauerstoff und zwar wird stets auf 2 Atome Natrium ein Atom Sauerstoff entzogen. Die beiden ersten Glieder der Reihe sind vielleicht aufzufassen als intermediäre Verbindungen zwischen dem bisher noch nicht dargestellten Anfangsgliede $\text{Na}_2 \text{W}_2 \text{O}_6$ und $\text{Na}_2 \text{W}_3 \text{O}_9$ ($\text{Na}_{10} \text{W}_{12} \text{O}_{36} = 2 \text{Na}_2 \text{W}_3 \text{O}_9 + 3 \text{Na}_2 \text{W}_2 \text{O}_6$; $\text{Na}_4 \text{W}_5 \text{O}_{15} = \text{Na}_2 \text{W}_3 \text{O}_9 + \text{Na}_2 \text{W}_2 \text{O}_6$). Wir hätten alsdann: $(\text{Na}_2 \text{W}_2 \text{O}_6) = \text{Na}_2 \text{W} \text{O}_4 + \text{W} \text{O}_2$, $\text{Na}_2 \text{W}_3 \text{O}_9 = \text{Na}_2 \text{W} \text{O}_4 + \text{W}_2 \text{O}_5$ u. $\text{Na}_2 \text{W}_5 \text{O}_{15} = \text{Na}_2 \text{W} \text{O}_4 + \text{W}_4 \text{O}_{11}$; die hier fehlende Verbindung $\text{Na}_2 \text{W}_4 \text{O}_{12}$, deren Existenz wahrscheinlich ist, habe ich nicht im Zustande der Reinheit erhalten können.

Da die einzelnen Glieder dieser Reihe sich durch einen Mehr- oder Mindergehalt von einem Molekül $\text{W} \text{O}_3$ unterscheiden, so war von vornherein zu vermuthen, dass denselben durch Schmelzen mit normalem, resp. saurem Natriumwolframate würde Wolframsäure entzogen, oder zugeführt werden können; der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Schmilzt man fein zerriebene blaue oder rothe Bronzen bei Luftabschluss mit normalem Natriumwolframat, so erhält man gelbe Wolframbronzen (Gef. Ag. = 33.33; 34.73 und 35.98 pCt.); wird das Schmelzen zu lange fortgesetzt, oder die Hitze zu stark gesteigert, so resultiren grössere Mengen von metallischem Wolfram. Da mithin, wie auch schon aus der Natur der Reaktion erklärlich ist, die Ausbeute an gelber Bronze nur gering ist, die Darstellung derselben andererseits nach den Methoden von Woehler und Wright nicht mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, hat das Verfahren nur theoretisches Interesse, keinen praktischen Werth.

Schmilzt man dagegen gelbe oder rothe Bronze mit überschüssigem saurem Natriumwolframate (als solches wurde das entwässerte Salz $\text{Na}_{10} \text{W}_{12} \text{O}_{41}$ angewandt) bei Luftabschluss zusammen, so erhält man die blaue Verbindung. Da die Darstellung derselben in reinem Zustande nach andern Methoden immerhin mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist (die Zersetzung des sauren Natriumwolframiates durch Zinn liefert in den meisten Fällen Gemenge von rother und blauer Bronze, die durch Elektrolyse aber nur geringe Ausbeute), so ist diese Methode zur Darstellung blauer Bronzen in grösseren Mengen besonders zu empfehlen. Die Analyse einer so dargestellten, dunkelblauen, vollkommen homogenen Verbindung ergab:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Na}_2 \text{W}_5 \text{O}_{15}$
Ag	15	15.21	17.91 pCt.
W O_3	95.71	96.42	96.19 »
$\text{Na}_2 \text{O}$	4.58	4.89	5.14 »

Die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist geringer, als die Formel verlangt; auch die durch Elektrolyse dargestellte Verbindung ergab nur 16.3 pCt. Silber. Möglicherweise wird dies durch Beimengung von kleinen Mengen sehr sauren Natriumwolframiates, welches von Säuren und Alkalien schwer angegriffen wird, veranlasst; es erscheint mir jedoch wahrscheinlicher, dass der Silberverlust dadurch bedingt wurde, dass während des längere Zeit (7—8 Stunden) fortgesetzten Erhitzens im zugeschmolzenen Rohr ein kleiner Theil des feinertheilten Silbers in Lösung ging.

Trotz verschiedenartiger Zusammensetzung zeigen die gelben und rothen mittelst Zinn dargestellten Wolframbronzen anscheinend gleiche (würfelähnliche) Krystallform; diese an und für sich auffallende Thatsache erklärt sich nun in ungezwungener Weise durch das erwähnte Verhalten dieser Verbindungen gegen schmelzende Natriumwolframate; es handelt sich hier um Pseudomorphismus, verursacht dadurch, dass die anfänglich gebildeten Krystalle längere Zeit in dem mehr oder weniger sauren Natriumwolframate verweilend, durch letzteres in ein höheres oder niederes Glied der Reihe ohne Veränderung der Form übergeführt werden. Beweis hierfür ist die häufig beobachtete Bildung von Krystallen, welche im Innern rothgelb, an der Oberfläche aber rein gelb gefärbt waren.

Schliesslich bemerke ich noch, dass Herr v. Knorre mit der Untersuchung der Kaliumbronzen, sowie anderer hierher gehöriger Verbindungen beschäftigt ist und nach Beendigung der Arbeit über das Resultat Mittheilung machen wird.

Berlin. Anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

99. C. Liebermann: Die Azoanthrolfarbstoffe.

(Eingegangen am 3. März.)

Die Leichtigkeit, mit der sich das früher von mir und Hörmann beschriebene Anthrol $C_{14}H_9.OH$ nach dem neuerdings von Bollert und mir¹⁾ angegebenen Verfahren auch im Grossen gewinnen lässt, legte den Gedanken nahe, das Phenol der Anthracenreihe für die Herstellung von Azofarbstoffen zu verwerthen. Abgesehen von der Möglichkeit eines dadurch erzielbaren technischen Fortschritts, schien es auch von wissenschaftlichem Interesse, die Reihen der Azophenol- und Azonaphtholfarbstoffe durch die Azoanthrolfarbstoffe zu vervollständigen, um zu erfahren, welchen Einfluss diese Stufenleiter von Phenolen bezüglich des Farbentons und der Farbenächtheit ausübt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 226.