

233. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss des Wolframs.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Beim Vergleich der Literatur über die Eigenschaften des Wolframs ergeben sich nicht unerheblich von einander abweichende, zum Theil sich widersprechende Angaben. Je nach der Art der Darstellung wird z. B. das Wolfram als ein stahlgraues, gelblich-weisses oder zinnweisses Metall beschrieben, dessen spec. Gewicht zwischen 16.54 und 19.26 schwankt; der Schmelzpunkt wird »höher« als der des Mangans angegeben. Aehnliche Verhältnisse findet man auch bei zahlreichen Verbindungen des Wolframs.

Zur Aufklärung und um geeignetes Ausgangsmaterial für spätere Untersuchungen zu erhalten, schien mir zunächst die Herstellung des Wolframs in möglichst reinem, geschmolzenem Zustande, nicht in Pulverform, von Wichtigkeit. Angaben, nach denen Wolfram als geschmolzener Regulus zu erhalten war, konnte ich nicht auffinden. Bernoulli berichtet in seiner Arbeit über das Wolfram (Pogg. Ann. 111, 573), dass nach seinen Erfahrungen bei Schmelzversuchen mit Wolfram die bisherigen Angaben über etwaige Schmelzbarkeit des Metalls, wenn auch in kleinsten Körnern, auf Irrthümern beruht haben müssen und dass Wolfram bei den ihm zur Verfügung stehenden Temperaturen (Ofen einer Eisengiesserei, in dem der hessische Tiegel nach $\frac{1}{2}$ -stündlichem Glühen vollständig zerflossen war) als unschmelzbar zu bezeichnen sei. C. W. Siemens und Huntington (Chem. News 46, 164) konnten bei Anwendung eines Stromes von 250—300 Ampère das aus Tungstein gewonnene Wolfram nur oberflächlich an den Stellen, wo das Metall vom elektrischen Bogen getroffen wurde, zum Schmelzen bringen. Letzteres gelang erst leicht, nachdem dem Wolfram 1.8 pCt. Kohlenstoff zugefügt und hierdurch eine nicht unerhebliche Erniedrigung des Schmelzpunktes erreicht war.

Durch die erfolgreichen Versuche, die Goldschmidt (Z. f. Elektrochemie 4, 494) bei Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel von Metalloxyden erzielte, wurde ich veranlasst, nun auch in ähnlicher Weise bei der Herstellung von Wolfram vorzugehen. Goldschmidt macht in der oben citirten Arbeit zwar schon die Angabe, dass Wolfram aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff durch Reduction mit Aluminium hergestellt werden könnte; specielle Angaben über die Herstellung wurden nicht gemacht.

Als Ausgangsmaterial diente reine Wolframsäure. Um die Temperatur beim Reduktionsprocess möglichst hoch zu treiben und so ein Zusammenschmelzen des Wolframs zu erreichen, gelangte Aluminium in Pulverform zur Anwendung. Der Aluminiumgehalt des Pulvers war 99.75 pCt. Aluminium. Die Mischungsverhältnisse zwischen Wolfram-

säure und Aluminium folgten aus der Gleichung: $\text{WoO}_3 + 2 \text{Al} = \text{Wo} + \text{Al}_2\text{O}_3$; den Angaben von Goldschmidt entsprechend kam ein geringer Ueberschuss von Wolframsäure zur Anwendung. 300 g der Mischung wurden in einem Chamottetiegel durch aus Baryum-superoxyd und Aluminium hergestellte Zündkirschen mit einem kurzen, dünnen Stück Magnesiumband zur Entzündung gebracht. Die Reduction verlief mit explosionsartiger Heftigkeit, sodass ein grosser Theil des Reaktionsgemisches aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Ungeachtet der hohen Temperatur bei der Reaction erhielt ich keinen Metallregulus, sondern das Wolfram fand sich als poröse Sintermasse im gebildeten Korund zerstreut. Die Untersuchung der ziemlich spärlichen Wolframmengen ergab einen Aluminiumgehalt von 2.6 pCt. Da die erhaltene Wolfram-Aluminiumlegirung in Säuren, auch in Königswasser, fast ganz unlöslich war, so wurde sie in geschmolzenes, in einem Silbertiegel befindliches Kaliumhydroxyd, dessen Aluminiumgehalt ermittelt war, eingetragen. Die Lösung erfolgte leicht und unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Zunächst dürfte erwiesen sein, dass ein aluminiumfreies Wolfram auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Wolframsäure durch Reduction mit Aluminium direct nicht erhalten werden kann; gleiche Beobachtungen habe ich beim Molybdän und Uran gemacht.

Statt Aluminiumpulver kamen bei weiteren Versuchen Aluminiumfeilspähne in Anwendung. Die Reduction der Wolframsäure verlief zwar viel ruhiger, nach beendigter Reaction erschien der Tiegel fast zur Hälfte mit geschmolzenem Korund angefüllt; ein Wolframregulus wurde wiederum nicht erhalten, sondern nur die schon oben beschriebene Sintermasse. Ein der Entzündung vorangehendes Erwärmen des Gemisches, sowie möglichstes Zusammenhalten der Reactionswärme zeitigten keine anderen Resultate. Weitere Versuche, bei denen ich durch Anwendung eines Ueberschusses von Aluminium die Reductionstemperatur zu erhöhen versuchte, blieben ohne Erfolg. Bei der Untersuchung der erhaltenen, krystallinischen, metallglänzenden Sintermassen fand ich, dass die Anwendung eines Ueberschusses von Aluminium — die Gesamtmenge des Aluminiums war nicht in Reaction getreten, sondern fand sich in Form kleiner Kügelchen im Korund zerstreut vor — keine wesentliche Erhöhung des Aluminiumgehalts (3.31 pCt.) bewirkt hatte. Wie sich aus den späteren Versuchen ergibt, scheint der Aluminiumgehalt von der Intensität der Reactionswärme abhängig zu sein, sodass mit steigender Temperatur der Aluminiumgehalt abnimmt und schliesslich ganz verschwindet. Wöhler und Michel (Ann. d. Chem. 115, 102) stellten eine Wolfram-Aluminium-Legirung durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure, Kryolith, Kalium-Natrium-Chlorid und Aluminium bei Glühhitze von der Zusammensetzung Al_4W , also mit ca. 37 pCt. Aluminium vom spec.

Gewicht 5.58 her. Die von mir erhaltenen Wolfram-Aluminium-Legierungen, die im Verein mit andern Wolframlegierungen den Gegenstand späterer Untersuchungen bilden sollen, zeigten einen viel geringeren Aluminiumgehalt, wohl eine Folge der erheblich höheren Temperatur bei der Bildung, und ein spec. Gewicht niemals unter 10, sowie bedeutende Härte.

Um die Hitze bis zum Schmelzpunkt des Wolframs zu steigern, wurde die Reduction der Wolframsäure im Chamottetiegel in beschriebener Weise eingeleitet und nach Beendigung sofort auf den geschmolzenen Korund Aluminium in Form kleiner, dünner Blättchen im Ueberschuss aufgegeben. Nun liess ich aus einem grossen Knallgasbrenner Anfangs ein Gemisch von Sauerstoff und Leuchtgas, später nur Sauerstoff auf den Inhalt des Tiegels einwirken. Das Aluminium verbrannte unter so energischer Licht- und Wärme-Entwicklung, dass der Tiegelinhalt bei blendender Weissgluth dünnflüssig erschien. Nach dem Erkalten der ziemlich erheblichen Korundmassen fand ich auf dem Boden des Tiegels einen vollständig durchgeschmolzenen Wolframregulus. Das erhaltene Wolfram zeigte in dieser Form krystallinische Structur, bedeutende Härte — Glas lässt sich ziemlich gut mit Wolfram schneiden — und eine ganz wenig dunklere Farbe als Zink auf frischer Bruchfläche. Versuche, das Wolfram in der Knallgasflamme direct zu schmelzen, waren, wie vorauszusehen, ohne jedes Resultat. Verbrennungserscheinungen unter Bildung einer blaugrünen Flamme (Riche, *Annales de chimie* [3] 50, 5) konnte ich nicht beobachten, ebenso wenig ein stahlblaues Anlaufen beim längeren Erhitzen an der Luft. Von Säuren und Königswasser wird Wolfram nicht merkbar angegriffen, in geschmolzenem Kaliumhydroxyd löst es sich langsam unter Wasserstoffentwicklung; das spec. Gewicht des geschmolzenen Wolframs wurde mittels des Pyknometers = 16.6 gefunden.

Bei zwei in kleinerem Maassstabe durchgeführten Versuchen war im Wolfram ein Aluminiumgehalt nicht nachweisbar, bei einem dritten Versuch mit 620 g Wolframsäure-Aluminiummischung zeigte der erhaltene Wolframregulus einen Aluminiumgehalt von 0.5 pCt. Bei dem letzten Versuch waren Schwierigkeiten entstanden, durch Einblasen von Sauerstoff eine ebenso vollständige Schmelzung des gebildeten Korunds zu erreichen, wie bei Versuchen mit geringeren Mengen.

Die von mir unternommenen Versuche, Wolfram im Moissan'schen Ofen bei Verwendung eines Stromes von 100 Ampère bei 40 Volt zu schmelzen, bestätigten die Angaben von Siemens und Huntington durchaus. Trotz längerer Einwirkung des Stromes, wobei eine geringe Verbrennung zu Wolframsäure eintrat, zeigte sich eine nur

ganz oberflächliche Schmelzwirkung. Die spätere Untersuchung ergab, dass das Wolfram an der Oberfläche Kohlenstoff aufgenommen hatte; eigenthümlicher Weise konnte der 0.5 pCt. betragende Aluminiumgehalt nach der Behandlung im Moissan'schen Ofen nicht mehr nachgewiesen werden. Bei der Behandlung im elektrischen Ofen war es fast unmöglich, den Flammenbogen auch nur kurze Zeit auf das Wolfram gerichtet zu erhalten. Stets wählte der Strom den längeren Weg von der Elektrode nach den Wandungen des Tiegels unter Vermeidung des kürzeren Weges durch den Wolframregulus; vermuthlich hängt diese Erscheinung mit der schlechten Leitfähigkeit des Wolframs zusammen.

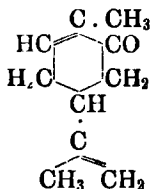
Die von A. Borchers vorgeschlagene Methode, mit Hülfe flüssiger Luft hohe Temperaturen zu erreichen, wird demnächst bei der Herstellung des Wolframs durch Anrühren des Reaktionsgemisches von Wolframsäure-Aluminium mit flüssiger Luft zur Anwendung kommen und soll über die Erfolge dieser Versuche, sowie über die im Gange befindlichen Untersuchungen über das Molybdän und Uran später berichtet werden.

Anorganisches Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

294. August Klages: Umlagerungen in der Reihe des Carvons.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Im Carvon



nimmt man allgemein die Existenz zweier Aethylenbindungen an, deren eine sich im Kern befindet, während die andere die Stellung 8.9 der Seitenkette inne hat.

Isomer mit dem Carvon ist das Carvacrol, das aus diesem leicht erhalten werden kann. Trotzdem erscheint die Umlagerung, wenn man die Formel des Carvons in Betracht zieht, als ein recht complicirter Vorgang, denn sie hat die Wanderung der doppelten Bindung der Seitenkette in den Kern zur Voraussetzung.