

**458. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss des Wolframs.
Herstellung von Wolfram unter Anwendung flüssiger Luft.**

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Um die Temperatur bei der Bd. 32, S. 1513 der Berichte beschriebenen Darstellungsmethode von Wolfram möglichst zu steigern, wurde das Reactionsgemisch in einem Chamottetiegel nach vorherigem Anröhren mit etwa $\frac{1}{3}$ Vol. flüssiger Luft zur Entzündung gebracht; die flüssige Luft setzte ich dem Wolframsäure-Aluminium-Gemenge stets unmittelbar vor dem Einbringen in den Tiegel zu und wandte niemals mehr als etwa 50g Reactionsgemisch auf einmal an. Nach dem Erkalten der den Tiegel bis zum Rande anfüllenden, weissglühenden Masse erhielt ich einen sehr gut durchgeschmolzenen Wolframregulus, der nur geringe Mengen von Aluminium enthielt. In seinen Eigenschaften glich er durchaus dem in meiner I. Mittheilung beschriebenen Wolfram und hatte die Anwendung der flüssigen Luft, ausser der bequemeren Handhabung gegenüber dem Einblasen von Sauerstoff in das Reactionsgemisch, vor Allem die Darstellung von fast reinem Wolframmetall ermöglicht.

L. A. Hallopeau (C. r. d. l'Acad. d. sciences 127, 755—56) macht die Angabe, dass bei der Elektrolyse von Natrium- und Kalium-Parawolframat Alkaliwolframat entstehen. Wird dagegen Lithium-parawolframat in einem Porzellantiegel auf ca 1000° erhitzt, 3 Stunden der Einwirkung eines Stromes von 3 Amp. und 15 Volt unterworfen, die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, concentrirter Salzsäure und siedender 20-procentiger Lithiumhydroxydlösung behandelt, so erhält man krystallisiertes Wolfram mit ca. 6 pCt. Platin verunreinigt.

Das von mir verwendete Lithiumparawolframat stellte ich nach den Angaben von Scheibler (J. f. prakt. Chem. 83 [1861], 295) her und erhielt die Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen mit den von Scheibler beschriebenen Eigenschaften. Das Lithium-parawolframat wurde in einem geräumigen Platintiegel geschmolzen, mit dem Gebläse erhitzt und sodann unter Anwendung einer Platin-elektrode mit einem Strome von 3.5 Amp. und 12 Volt elektrolysiert. Beim Herausheben der Elektrode hatten sich sehr schön ausgebildete Krystalle an derselben abgeschieden, als die Abscheidungen aber mit verdünnter Kalilauge, Salzsäure und Wasser behandelt wurden, erhielt ich gut ausgebildete, ziemlich grosse Krystalle von schwarzblauer Farbe, die sich als Lithium-Wolfram-Bronze, wie sie von Scheibler l. c. zuerst beschrieben und von v. Knorre (J. f. prakt. Chem. [2] 27, 70) untersucht ist, erwiesen. Wolfram-

metall konnte ich nach den Angaben von Hallopeau nicht erhalten, auch nicht bei Anwendung einer Stromstärke von 3 Amp. und 15 Volt.

Bisher war die Darstellung der Lithiumwolframbronze nur durch Reduction mit Zinn (Scheibler; v. Knorre) gelungen, nicht aber auf elektrolytischem Wege. Die günstigsten Ausbeuten erhielt ich bei Anwendung eines Stromes von 3 Amp. und 4 Volt. Obwohl das Lithiumparawolframat wiederholt umkristallisiert wurde, gelang es mir nicht, ein vollständig von Kalium und Natrium freies Präparat herzustellen. Wie die spektroscopische Untersuchung aber zeigte, trat ein geringer Kaliumgehalt nur in der zu Anfang ausgeschiedenen Lithiumbronze auf, nicht aber auch bei den späteren Abscheidungen.

Analysen. 1.4087 g nahmen beim Erhitzen im Sauerstoffstrom um 0.0163 g zu = 1.157 pCt. (1.125 pCt. v. Knorre) zu; der Wolframgehalt wurde nach der Wöhler'schen Methode ermittelt und wurden in 1.421 g oxydierter Substanz 1.3768 g WO_3 = 96.889 pCt. (96.90 pCt. v. Knorre) gefunden.

Anorg. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule Berlin.

459. A. Stavenhagen: Herstellung von Molybdän und Uran mit Hülfe flüssiger Luft.

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Genau in derselben Weise, wie beim Wolfram beschrieben, wurde flüssige Luft auch bei der Darstellung des Molybdäns und Urans verwendet. Beim Molybdän war die Ausbeute an Metall der Flüchtigkeit der Molybdänsäure wegen nicht besonders günstig, beim Uran dagegen bewährte sich die Anwendung flüssiger Luft ganz besonders. Ein der Gleichung $\text{UrO}_3 + 2 \text{Al} = \text{Ur} + \text{Al}_2\text{O}_3$ entsprechendes Gemisch von Uransäure und Aluminium, unter Anwendung eines geringen Ueberschusses vom letzteren Metall, liess sich nur sehr schwierig entzünden und verglimmte langsam, ohne einen Regulus zu liefern. Bei Anwendung von ca. 20 ccm flüssiger Luft auf etwa 30 g Gemisch trat jedoch sehr energische Reaction unter blendender Lichterscheinung ein; auf dem Boden des Tiegels fand ich nach dem Erkalten einen gut durchgeschmolzenen Uranregulus vor. Ueber die weitere Untersuchung des so erhaltenen Molybdäns und Urans soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Anorg. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule Berlin.
