Molybdän verbindet sich auch mit dem Phosphor, aber weder diese Verbindung, noch die, welche es mit anderen Metallen giebt, ist gehörig untersucht. Bisher ist dieses Metall nur zu einer blauen Miniatur-Farbe, blauer Carmin genannt, angewandt worden. Diese Farbe besteht aus molybdänichtsaurem Zinnoxydul. Man hat versucht, Seide damit zu färben; sie erhält eine schöne, aber nur lichtblaue Farbe. Einige Versuche, das Schwefelmolybdän, wie den Graphit, als Bleistifte anzuwenden, wollten nicht gelingen.

5. Wolfram. *(Wolframium.)*

Dieses Metall kommt in verschiedenen, aber vorzüglich in zwei Mineralien vor, von welchen das eine den Namen Tungstein (Schwerstein) hat, und aus Kalkerde und Wolframsäure besteht; das andere, Wolfram genannt, ist aus wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul, die ein Doppelsalz bilden, zusammengesetzt. Scheele untersuchte das erstere dieser Mineralien, und fand, dafs es eine eigene Säure enthielte, die er Tungsteinssäure nannte; Bergman vermuthete, dafs sie eine metallische Säure wäre, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu einem Metall, welches zuerst den Namen Tungstein erhielt, aber nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden wurde, nachher Wolfram genannt wurde. Einige Chemiker haben es zu Scheele's Andenken *Schelium* genannt. Dieser Name ist der schwedischen Sprache weniger anpassend, und die Unsterblichkeit unseres Landsmanns bedarf nicht dieser Stütze. Ich habe es also am besten gefunden, den Namen Wolfram zu behalten.

Die Reduction des Wolframmetalls aus seinen Oxyden, hat dieselbe Schwierigkeiten, wie die Reduction von Molybdän und Chrom. Es giebt den Sauerstoff leicht ab, aber es fordert eine äufserst heftige Hitze, um in geflossenen Metallkörnern erhalten werden zu können. Vor dem Löthrohr erhält man es auf dieselbe Weise, wie Mo-

lybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Aus wolframsaurem Ammoniak hat Klaproth es mit Zink reducirt, und es als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, dafs es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platina, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallisch-glänzenden Farbe an. Im Glühen entzündet es sich und brennt.

Man nimmt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen an, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

a) Das Wolframoxyd wird erhalten, wenn man, in einer glühenden Röhre von Porzellan, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches an der Luft nicht verändert wird, aber welches, erhitzt, sich leicht entzündet und wie Feuerschwamm brennt, wobei es in Säure verwandelt wird. Für sich wird es nicht in Säuren aufgelöst, aber wenn es in einer sauren Flüssigkeit gebildet wird, z. B. wenn man Zink oder Zinn in eine saure Auflösung von Wolframsäure legt, wird es von der Säure mit blauer Farbe zurückgehalten. Wenn man z. B. vor dem Löthrohr Wolframsäure in saurem phosphorsauren Natron auflöst und Reductionsfeuer giebt, so erhält man phosphorsaures Wolframoxyd von einer sehr schönen blauen Farbe. Es besteht aus 85,79 Theilen Metall und 14,21 Theilen Sauerstoff.

b) Die Wolframsäure erhält man aus dem Wolfram oder aus dem Tungstein auf die Weise, dafs das Steinpulver mit 2 Th. kohlensauren Alkali, unter oft wiederholtem Umrühren, geschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird darauf pulverisirt und in Wasser aufgelöst, wonach das Unaufgelöste mit siedendheifsem Wasser ausgelaugt wird. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Salpeter-

säure niedergeschlagen, wobei die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden wird. Bucholz hat gezeigt, dafs diese Säure auf die Art nicht von anhängender Salpetersäure und Alkali gereinigt werden kann, und sie vielmehr als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen sei. Ich habe folgende Bereitungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in Hydrothionammoniak aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemengt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist; eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blasses, orangengelbes Pulver. In strenger Hitze wird es ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Es erhält auch eine grüne Farbe, wenn es eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,12. In Wasser wird es nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird es mit einer Säure auf wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure und Wolframsäure bilden eine weifse Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder herausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Salzsäure ähnelt der mit Schwefelsäure. Ich habe das Verhalten der anderen Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Wird wolframsaures Ammoniak durch Glühen in einer Retorte zersetzt, so bleibt ein schönes indigblaues Pulver zurück. Behandelt man dieses Pulver mit Aetzkali, so löst es sich allmählig auf und giebt ein wolframsaures Salz. In offenen Gefäfsen bis zum Glühen erhitzt, nimmt es eine gelbe Farbe an, wobei es jedoch nicht mehr als $\frac{1}{4}$ oder höchstens $\frac{1}{2}$ pC. an Gewicht zunimmt. Ueber die Natur dieses Körpers wage ich nichts zu bestimmen. Diese Zunahme des Gewichts scheint gar zu geringe zu sein, um eine Verbindung der Säure mit dem Oxyd in irgend einem bestimmten Verhältnifs anzudeuten. Verliert vielleicht der blaue Körper durchs Verbrennen eine andere Substanz, *die dem Gewicht des Sauerstoffs*, den er aufnimmt, beinahe entspricht?

Die Wolframsäure enthält 19,9 pC. Sauerstoff, und das Metall ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxydul verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 6,633. Sie giebt mit den Alkalien aufserdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base blofs die Hälfte von dem beträgt, den die Base in neutralem Salze enthält, das ist = 3,316, ohne dafs die Salze deswegen als Säure reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Fall wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren als Säure; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselerde oder sogar Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umgeschmolzen wird. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim

Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Wolframsaures Kali wird erhalten, wenn man Wolframsäure in kochender Lauge auflöst, es wird beim Abdampfen als ein weifses Pulver oder in kleinen Krystallen niedergeschlagen. Es hat einen brennenden alkalischen Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich und nimmt aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Zusatz einer Säure wird saures wolframsaures Kali aus der Auflösung niedergeschlagen. Dieses letztere Salz wird in 20mal so viel kochendem Wasser aufgelöst, hat einen eigenen sauren Geschmack und röthet das Lackmuspapier. Scheele sah es Anfangs für die reine Säure an. Wolframsaures Natron bildet Krystalle, die an der Luft nicht verändert werden. Es hat einen scharfen Geschmack und wird in 2 Thn. kochendheifsen und in 4 Thn. kalten Wassers aufgelöst. Von Säuren soll es zum dreifachen Salze, welches aus zwei Säuren und einer Base besteht, gefällt werden. Wolframsaures Ammoniak krystallisirt unter Abdampfung theils in kleinen Schuppen, wie Boraxsäure, theils in Nadeln. Es hat einen metallischen Geschmack, ist in der Luft unveränderlich, und giebt nach dem Glühen Wolframsäure. Wolframsaure Baryterde ist unauflöslich, wolframsaure Kalkerde ebenfalls; sie kommt unter dem Namen Tungstein im Mineralreich vor. Wolframsaure Talkerde ist in Wasser schwer auflöslich, krystallisirt in Schuppen, und schmeckt wie die vorhergehenden. Wolframsaure Thonerde ist unauflöslich.

Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure. Man erhält die erstere Verbindung, wenn Wolframsäure mit 6 Theilen Zinnober gemischt, in einem Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen anderen Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weifsglühen erhitzt. Man kann sie auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt oder Schwefelwas-

wasserstoffgas in einer weifsglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Sie bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, loses Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen läfst. Sie enthält 25 pC. Schwefel. Die höhere Schwefelungsstufe kann nur auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Wolframsäure in Hydrothionkali auflöst und es dann mit einer Säure ausfällt. Diese Verbindung ist schmutzig-hellgelb und ein Wenig in Wasser auflöslich, welches davon eine gelbe Farbe erhält. Versetzt man die Flüssigkeit, woraus diese Verbindung niedergeschlagen wird, noch ehe sie völlig ausgefällt ist, mit Hydrothionammoniak, so erhält sie eine indigblaue Farbe, ohne niedergeschlagen zu werden. Nach der Abdampfung nimmt sie wieder eine gelbe Farbe an und setzt Schwefelwolfram ab. Dieses wird beim Trocknen dunkler von Farbe, giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen erst ein wenig Wasser und darauf seinen Ueberschufs von Schwefel ab, und läfst Schwefelwolfram in Minimum zurück. — Das Wolfram kann auch mit dem Phosphor verbunden werden, aber die Verbindung ist noch nicht untersucht. Das Verhalten des Wolframs zum Kohlenstoff ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das vorher erwähnte Metall von Kohle so bedeutend verunreinigt, dafs ein zu einem Korn zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt ist. Mit anderen Metallen läfst es sich zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

6. Antimon. *(Stibium. Antimonium.)*

Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es dann und wann im gediegenen Zustande, bisweilen oxydirt, und am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind sehr lange bekannt gewesen, obgleich Basilius Valentinus der erste ist, der einer Reduction zum Metall erwähnt hat. Es hat bei den Al-