

das Superchlorid und die folgende Verbindung entstehen können. Wird am besten aus Schwefelwolfram dargestellt, das auf nassem Wege bereitet ist, oder aus einem Gemenge von Wolframsäure und Kohle bei gelinderer Hitze. Es ist schön roth; der Dampf ist gelbroth. Es ist schwierig schmelzbar, aber von allen Verbindungen am leichtesten flüchtig, krystallisirt sehr gut in durchscheinenden Nadeln; wird durch Wasser sogleich unter Ausscheidung von Wolframsäure zersetzt.

Wolframbisacisuperchlorid (Wolframbisoxychlorid): $W(ClO_2)_2$ oder $2WO_3, WCl_3$. Bildet sich immer gleichzeitig mit der ersten und dritten Verbindung im ersten Stadium der Einwirkung des Chlors; am reinsten wird es aus Wolframoxyd erhalten. Es ist gelblich, verdampft ohne zu schmelzen zu einem farblosen Dampfe. Krystallisirt in Schuppen und wird wie das vorhergehende durch Wasser zersetzt.

Zu gleichen Resultaten ist auch Forcher ¹⁾ gekommen. Er giebt das Folgende über die Entstehung der Verbindungen.

Das Superchlorid bildet sich neben dem folgenden Chloride und Acichloride beim Erhitzen von Wolfram in Chlorgas; die letzteren flüchtigeren Verbindungen lassen sich dabei wegtreiben. Das Superchlorid tritt in dunkelvioletten Schuppen oder schwärzlich grauen Krusten mit bläulichem Metallschimmer auf, auch in schwarzvioletten Nadeln, bei vorsichtiger Sublimation. Es schmilzt, siedet, verdampft als tiefrother Dampf; vorsichtig erhitzt sublimirt es ohne zu schmelzen.

Beim Erhitzen unter Zutritt der Luft entsteht aus dem Superchlorid zinnoberrothes flockiges Acichlorid, dann Wolframsäurehydrat: $WO_3 + 2HO$ in weissgelblichen Flocken. In feuchter Luft verwandelt es sich in einigen Stunden in diese Verbindung und durch Wasser scheidet sich das Hydrat aus, anfangs violettweisslich, dann gelblich oder grünlich. Mit Alkalien giebt es Wolframsäure-Salze, mit Alkohol blaues Oxyd und Chloräthyl.

Das Superchlorid-Chlorid entsteht, wie gesagt, ebenfalls beim Erhitzen von Wolframmetall, auch von Schwefelwolfram, in Chlorgas, lässt sich von dem weniger flüchtigen Superchloride wegtreiben und kann wieder in gleicher Weise von dem noch flüchtigeren rothen Acichloride getrennt werden. Auch bei gelindem Erhitzen von Stickstoffwolfram in Chlorgas wird es erhalten, so wie eines Gemenges von Wolframsäure und Kohle, wenn Kohlenstücken vorgelegt werden. Es sind dunkelrothe feine Nadeln; in grösseren Krystallen ist es purpurroth, geschmolzen fast schwärzlich, metallschimmernd. Es schmilzt in rothen Tropfen, sein Dampf ist rothgelb. Von Wasser und feuchter Luft wird es zu grünlichgelbem Säurehydrat zerlegt, auch indigblaues Oxyd entsteht, das sich aber schnell höher oxydirt. In Kalilauge löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas zu Wolframsäure-Salz.

Das rothe Acichlorid bildet sich mit den vorigen, wenn Luft und Feuchtigkeit nicht ganz ausgeschlossen sind. Es entsteht auch bei der Darstellung des gelben Acichlorids, wenn man die Temperatur plötzlich über $140^{\circ}C$. steigert. Es ist roth wie Zinnober, krystallisirt schön, die Krystalle sind um so heller je feiner sie sind, in geschmolzenen Rinden ist es carminroth. Es ist am leichtesten schmelzbar, der Dampf ist rothgelb.

¹⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akademie 1861, Juliheft. S. 159.