Die Konstitution der Metawolframate.

(Entgegnung an Herrn A. Rosenheim.)

Von

HIPPOLYTE COPAUX.¹

Mit 2 Figuren im Text.

In seiner Erwiderung auf meine Kritik seiner Auffassungsweise der Metawolframate hat Herr A. ROSENHEIM die Richtigkeit einiger Tatsachen angezweifelt, die mir schon früher als Grundlagen für den Nachweis, daß die Metawolframate Hydrowolframate sind, gedient hatten.² Ich will den Einwürfen von ROSENHEIM mit den Ergebnissen neuer Versuchsreihen entgegentreten, um damit diese Diskussion meinerseits abzuschließen, die sich sonst angesichts der Verschiedenheit unseres beiderseitigen Standpunktes nutzlos in die Länge ziehen könnte.

In meiner ersten Veröffentlichung habe ich die vollständige Analogie der Metawolframate mit den Bor-, Siliko- und Phosphorwolframatn nachgewiesen und habe, um diese grundlegende Tatsache in der Formel zum Ausdruck zu bringen, das Konstitutionswasser in dieselbe folgendermaßen eingeführt:

Herr ROSENHEIM läßt nun den ersten und meines Erachtens wichtigsten Teil meiner Betrachtungen unbeachtet und nimmt zum Ausdruck nebensächlicherer Tatsachen, über die ich mich bereits geäußert habe, die Formel:

an, die seiner Ansicht nach hauptsächlich deswegen anzuwenden ist, weil sie den Forderungen der Koordination entspricht.

Man muß sich nun, wie sich hieraus ergibt, erst über die wahre Natur der zu formulierenden Stoffe verständigen, ehe man ent-

¹ Nach dem Manuskript ins Deutsche übertragen von A. ROSENHEIM-Berlin.

² *Ann. chim. phys.* [8] 17 (1909), 217; *Z. anorg. Chem.* 69 (1911), 247; 70 (1911), 297. 418.

scheidet, welche von diesen zwei Formeln am besten ihre Eigenschaften zum Ausdruck bringt.

Da unsere beiden Formeln verschiedenen Molekulargrößen entsprechen, so könnte man durch eine richtige Molekulargewichtsbestimmung diese Fragen auf einmal entscheiden. Leider kann man aber bisher die Molekulargröße der Metawolframate nur in wässriger Lösung bestimmen und in dieser Lösung erleiden sie noch unbekannte Veränderungen, so daß man die Ergebnisse der Messungen nicht in einwandfreier Weise auslegen kann. Trotz dieses Mangels werde ich doch die vollständige Analogie der Metawolframate mit den komplexen Wolframatn nachweisen können.

1. Ich antworte zuerst auf eine Kritik meiner Auffassungsweise der hexagonalen Borwolframsäure.

Von den zwei Borwolframsäuren ist die eine quadratisch und isomorph der Kieselwolframsäure. Ich habe sie formuliert:

und habe sie bei der Untersuchung der Metawolframsäure zum Vergleich herangezogen.

Die zweite Säure kristallisiert in hexagonalen Prismen und habe ich sie nach den Analysen ihrer Salze als sechsbasisch formuliert:

Da sie, viel unbeständiger, als die andere Säure bei der Neutralisation teilweise zersetzt wird, so habe ich diese Formel mit allem Vorbehalt aufgestellt.

ROSENHEIM findet, daß die Werte ebensogut auf die Formel:

stimmen und folgert daraus, daß die hexagonale Säure lediglich ein niedrigeres Hydrat der anderen sei.

Diese Ansicht ist unhaltbar; denn eine Borwolframsäure mit $48 \text{H}_2\text{O}$ müßte isomorph sein der Kiesel- und Phosphorwolframsäure mit $48 \text{H}_2\text{O}$ und müßte statt in hexagonalen Prismen in Rhomboedern kristallisieren. Zudem habe ich schon früher gezeigt, daß, wenn man die hexagonale Säure zuerst in ein Salz überführt und dann zurückverwandelt, man sie immer wieder in der früheren Form nicht quadratisch zurückerhält; ihre Formel muß sich also jedenfalls von der der ersten Säure unterscheiden.

2. Die Analogie der Metawolframate und Borwolframate (Salze der quadratischen Säure) wurde zuerst bewiesen durch den Isomorphismus der Bariumsalze; wenn man nun die in ungezählten Fällen beobachtete Gesetzmäßigkeit, daß zwei isomorphe Salzhydrate denselben Kristallwassergehalt haben, hier als richtig voraussetzt, kann man durch den Vergleich der Formeln beider Salze den Konstitutionswassergehalt des Bariummetawolframats ermitteln. Hier- nach habe ich meine analytischen Ergebnisse durch die beiden folgenden Formeln wiedergegeben:

Diesem Befunde hält ROSENHEIM sieben von SCHEIBLER und FRIEDHEIM ausgeführte Analysen des Bariummetawolframats entgegen, bei denen der Wassergehalt in den engen Grenzen von 12.96 bis 13.09% schwankt und auf die ältere Formel $\text{BaW}_4\text{O}_{13} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O} = 13.04\%$) stimmt, während meine Formel in derselben Bezeichnungsweise $9.5 \text{H}_2\text{O}$ (13.67%) verlangt. Ist nun der wahre Wassergehalt des Bariummetawolframats der von SCHEIBLER und FRIEDHEIM gefundene, so enthält das Salz nach meiner Formulierung insgesamt nur $54 \text{H}_2\text{O}$ und es bleibt — so folgert ROSENHEIM weiter — nichts für das von mir angenommene Konstitutionswasser übrig.

Um diesen Punkt zu klären, habe ich die Wasserbestimmungen im Bariummetawolframat wieder aufgenommen. Diese einfache Glühverlustbestimmung müßte sehr genau Werte geben und unzweifelhaft zwischen einem Gehalte von 13.04 oder 13.67% H_2O entscheiden, wenn das Salz nicht, wie schon WYROUBOFF beobachtet hat, außerordentlich schnell verwitterte; man muß es sofort beim Entfernen aus der Mutterlauge trocknen und schnell abwägen. So wurden aus Proben, die bei 40° kristallisiert waren, folgende Werte erhalten:

13.27 13.32 13.35 13.33 13.32 13.32 13.37 13.39 13.31% H_2O
im Mittel 13.33% H_2O . Dieser Wert liegt in der Mitte zwischen 55 und $56 \text{H}_2\text{O}$.

Der Bariummetawolframat enthält also zwar nicht $57 \text{H}_2\text{O}$ wie ich früher angab, jedoch sicher mehr als $54 \text{H}_2\text{O}$ und mithin hat man Konstitutionswasser in seiner Formel. Daß man die Menge

desselben nicht scharf durch Analyse ermitteln kann, liegt einerseits an der Kleinheit der Differenzen, andererseits besonders an der Verwitterbarkeit der Kristalle.

3. Mangels einer direkten Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes der Metawolframate kann man die Menge desselben indirekt ableiten. Um hierfür die Grundlagen zu gewinnen, mußte ich zunächst die Basizität der Metawolframsäure und ihrer Derivate bestimmen.

Basizität der komplexen Metawolframsäuren. Während man im allgemeinen die Basizität einer Säure in einfachster Weise feststellen kann, wird die Neutralisation der hier vorliegenden Phosphor-, Siliko-, Bor- und Metawolframsäure dadurch erschwert, daß ihre Neutralsalze durch einen Überschuß von Alkali zersetzt werden. Da man ferner diese Stoffe bisher stets nur einzeln untersucht hat, ohne die bei einem derselben gemachten Beobachtungen auf die anderen zu übertragen, so sind die Ansichten über die Basizität der Komplexsäuren äußerst widerspruchsvoll.

Behandelt man z. B. die Silikowolframsäure mit überschüssigem Bariumkarbonat, so erhält man das gut kristallisierende $4\text{BaO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq.}$ Daneben gibt es aber auch eine Reihe achtbasischer Silikowolframate: ein Kalium-, Barium- und Merkurosalt, unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen, die bei Zusatz eines Schwermetallsalzes oder eines Überschusses von Alkali sich bilden. Hierher gehört das Salz $8\text{BaO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq.}$ MARIIGNAC, der zuerst diese überraschende, zwiefache Basizität beobachtete, betrachtete die höher basischen Salze als wahre Neutralsalze, die anderen als saure Salze.

Diese Annahme scheint mir nicht zutreffend; sowohl die Bildungsbedingungen des vierbasischen Bariumsalzes wie die Tatsache, daß die vierbasischen Silikowolframate die weitaus zahlreichsten und am besten charakterisierten Salze dieser Reihe sind, machten es mir wahrscheinlich, daß diese als die Neutralsalze zu betrachten seien. Die folgenden Versuche bestätigen diese Ansicht.

Unter meinen nicht veröffentlichten Notizen habe ich früher von mir ausgeführte Bestimmungen der Neutralisationswärme der Silikomolybdänsäure gefunden. Ein Versuch mit ca. 20 g der Säure ergab:

Der achte Teil, 14100 cal., ist annähernd die molekulare Neutralisationswärme einer starken Säure durch Kali.

23 g dieses gelösten Kaliumsilikomolybdäts wurden nunmehr mit der gleichen Menge Kali versetzt und ergaben:

Diese Wärmeentwicklung ist verglichen mit der ersten ganz belanglos; sie verläuft äußerst langsam als Wirkung einer langsamen Reaktion. 18 Minuten nach dem Mischen der Lösungen erwärmt sich die Masse noch um 0.002° in der Minute, während die gleiche Menge Wasser unter denselben Bedingungen um 0.002° in der Minute sich abkühlt. Der weitere Zusatz von Alkali hat mithin nicht sowohl das erst entstandene Salz weiter neutralisiert als es vielmehr langsam zersetzt.

Diese Zersetzung verlief nun so langsam, daß es meines Erachtens gelingen mußte, die Basizität der Silikomolybdänsäure oder Silikowolframsäure durch eine einfache azidimetrische Titration zu ermitteln. Ich habe diese Versuche aufgeführt und zum Vergleich noch die Phosphor-, Bor- und Metawolframsäure herangezogen.

Von den Säuren wurden ca. 100 g — auf Anhydrid berechnet — zum Liter gelöst und jedesmal 10 ccm mit einem Gehalt von 1 g Anhydrid nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein mit Ätznatron (1 Liter = 2 g NaOH) titriert. Das Ätznatron war durch Auflösen mit metallischem Natrium in Wasser, das über Ätzbaryt destilliert war, hergestellt und die Säurelösungen wurden, um die Zersetzung zu verlangsamen, in Eis gekühlt.

Säure	Umschlag, beobachtet	Umschlag, erwartet auf 24WO_3
Phosphorwolframsäure	Stets verschwindend, immer langsamer; jedoch ohne scharfen Neutralisationspunkt	$3 \text{Na}_2\text{O}$
Silikowolframsäure	Nicht beständig; jedoch leidlich scharf bei $4 \text{Na}_2\text{O}$	$4 \text{Na}_2\text{O}$
Borwolframsäure	Scharf und beständig bei $5 \text{Na}_2\text{O}$	$5 \text{Na}_2\text{O}$
Metawolframsäure	Verschwindend; jedoch deutlich bei $6 \text{Na}_2\text{O}$	$6 \text{Na}_2\text{O}$

Diese einfachen Versuche zeigen, daß die Neutralsalze dieser vier Säuren sich sehr verschieden gegen den zersetzenden Einfluß von überschüssigem Alkali verhalten und daß die letzten drei

sicherlich die Basizität haben, die ihre gewöhnlichen löslichen und kristallisierenden Salze zeigen. Analog müssen danach die löslichen kristallisierend dreibasischen Phosphorwolframate Neutralsalze und mithin die Phosphorwolframsäure dreibasisch sein.

Diese letztere Säure verhält sich überhaupt abweichend und wird in rein wässriger Lösung ohne Zusatz von Alkali hydrolytisch gespalten. SOBOLEW¹ zeigte schon, daß bei der Dialyse der Phosphorwolframsäurelösungen die äußere Flüssigkeit sich stark an Phosphorsäure anreichert.

Versetzt man ferner Arsensäure- oder Phosphorsäurelösungen mit wachsenden Mengen Molybdänsäure, so zeigt die Kurve des elektrischen Leitvermögens Knicke bei den molekularen Verhältnissen $P_2O_5:5MoO_3$ und $P_2O_5:20MoO_3$, jedoch nicht bei $P_2O_5:24MoO_3$ so daß man folgern muß, daß die normale Phosphormolybdänsäure $P_2O_5.24MoO_3$ und mithin auch die Phosphorwolframsäure $P_2O_5.24WO_3$ in sehr verdünnten Lösungen nicht beständig ist (MIOLATI²).

Da die anderen Säuren nun sicherlich analoge Veränderungen erleiden, wenn diese auch langsamer verlaufen und nicht so weit gehen, so muß man die Folgerungen aus den Beobachtungen der Lösungen mit Vorsicht ziehen. Die anormale höhere Basizität einiger schwer löslicher Salze insbesondere ist sehr wahrscheinlich auf eine hydrolytische Zersetzung zurückzuführen, deren Spaltstücke sofort zusammen ausgefällt werden. Jedenfalls ist die anormale Basizität eine sekundäre Erscheinung.

Die normale und sekundäre Basizität der komplexen Wolframsäuren wird durch die folgenden Formeln einiger Salze wiedergegeben.

Die Metawolframsäure ist normal sechsbasisch; ihre sekundäre Basizität ist noch unbekannt und ist es, wie man sehen wird, von Interesse, dieselbe zu bestimmen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 26.

² *Journ. prakt. Chem.* 77 (1908), 417.

³ ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 70 (1911), 78 hat das siebenbasische Guanidiniumsalz der Phosphormolybdänsäure beschrieben. Ich nehme der Einfachheit halber an, daß das analoge Salz der Phosphorwolframsäure existiert.

Bezeichnungsweise von MIOLATI. MIOLATI¹ betrachtet, indem er einen alten Vorschlag von BLOMSTRAND² wieder aufnimmt, die komplexen Wolframate als Substitutionsprodukte einfacher Säuren des koordinativ gesättigten Typus H_nMO_6 , in denen der Sauerstoff durch das zweiwertige Radikal W_2O_7 ersetzt ist. Es entspricht der Phosphorsäure $H_7[PO_6]$ die Phosphorwolframsäure $H_7[P(W_2O_7)_6]$ der Kieselsäure $H_8[SiO_6]$ die Kieselwolframsäure $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ der Borsäure $H_9[BO_6]$ die Borwolframsäure $H_9[B(W_2O_7)_6]$

Nur die sekundäre Basizität wird hier berücksichtigt und das ist ein grober Fehler.

Nichtsdestoweniger bringt diese Bezeichnungsweise einen unzweifelhaft richtigen Gedanken zum Ausdruck und hat das große Verdienst, einfache Beziehungen zwischen der Anzahl der basischen Wasserstoffatome durch die Wertigkeit der Bestandteile des komplexen Radikals aufzudecken: die Wertigkeit des Komplexes $[X(W_2O_7)_6]$ ist gleich der Gesamtwertigkeit der W_2O_7 -Radikale 2×6 minus der des Zentralatoms P, Si oder B.

Nach diesem Gesetz, das sich in manchen Fällen bestätigt hat, muß die Zusammensetzung eines beliebigen Metawolframats, das die „sekundäre“ Basizität haben kann, von der Anzahl der im Komplex gebundenen Wasserstoffatome abhängen. Demnach muß man das Merkurometawolframat, je nachdem es neun- oder zehnbasisch ist, formulieren:

Diese Formeln ergeben dualistisch geschrieben:

Um diese Frage zu klären, habe ich das Merkurometawolframat untersucht.

Darstellung und Zusammensetzung des Merkurometawolframats.

Das Merkurometawolframat fällt den bisherigen Angaben entsprechend als amorpher voluminöser Niederschlag aus verdünnten oder schwach salpetersauren Lösungen aus. Fällt man es dagegen aus einer konzentrierten wässrigen Lösung von Metawolframsäure

¹ l. c.

² Z. anorg. Chem. 1 (1892), 10.

oder aus einer stärker salpetersauren Lösung,¹ so erhält man es kristallisiert, mikroskopisch in zwei Formen; nämlich einmal mit quadratischen Umrissen bei einem Überschusse von Metawolframsäure und pseudooktaedrisch bei einem Überschusse von Merkuronitrat.

Die Analyse des ersteren Produktes ergab:

$$\begin{aligned}\text{WO}_3 &: 60.59\% \\ \text{Hg}_2\text{O} &: 34.90\% \\ \text{H}_2\text{O (a. Differ.)} &: 4.51\%\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis stimmt auf keine rationale Formel; das Molekularverhältnis beträgt: $\text{WO}_3:\text{Hg}_2\text{O} = 24:7.7$.

Auch das zweite Produkt ergab keine konstanten Werte, selbst wenn es mikroskopisch homogen aussah.²

	I.	II.	III.	Ber. f. $8\text{Hg}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WO}_3$ $+ \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + (29-x)\text{H}_2\text{O}$
WO_3	55.20	55.15	55.90	56.01
Hg_2O	35.67	35.13	37.59	37.66
N_2O_5	1.17	0.77	1.20	1.08
H_2O	7.50	8.95 (Diff)	5.31 (Diff)	5.25
	99.54	100.00	100.00	100.00

Die dritte Probe stimmt recht gut auf die berechneten Werte der Verbindung von Merkurometawolframat mit Merkuronitrat. Auch die Phosphor- und Silikowolframate bilden Verbindungen mit Nitraten, ein weiterer Beweis für die Analogie dieser Verbindungen und der Metawolframate.

Sondert man aus dieser Formel den wichtigsten Bestandteil $8\text{Hg}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WO}_3$ ab und interpretiert man ihn nach der MIO-LATISCHEN Hypothese um den Wert von x zu ermitteln, so findet man $\text{Hg}_8[\text{H}_4(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, d. h. einen Gehalt von 4 Mol Konstitutions-

$$8 = 12 - 4$$

wasser. Dieses Ergebnis ist wenig wahrscheinlich; vielmehr muß man annehmen, daß dieses aus saurer Lösung gebildete Salz nicht vollkommen „basisch“ ist. Hieraus kann man nun keineswegs folgern, daß die Metawolframsäure in ihrem Verhalten von den anderen

¹ Die Merkuronitratlösung enthielt 60 g Nitrat und 25 g gewöhnliche Salpetersäure im Liter Wasser.

² Zur Quecksilberbestimmung wurde die Substanz im CO_2 -Strom mit NaKCO_3 geschmolzen, die Quecksilberkügelchen in Wasser aufgefangen, getrocknet und gewogen. Die Salpetersäure wurde durch Ferrochlorid in NO übergeführt und nach einem Vergleichsversuch mit Salpeter, nach dem Verfahren von GRANDEAU bestimmt.

komplexen Wolframat^{en} abweicht; denn das Merkurphosphorwolframat zeigt dieselbe Anomalie.

Fällt man Phosphorwolframsäure mit Merkuronitratlösungen, so erhält man einen hellgelben, dichten, fein kristallinischen Niederschlag, dessen Aussehen und Zusammensetzung mit der Konzentration der Phosphorwolframsäure und Salpetersäure wechselt.

Aus verdünnter Lösung z. B. (5 g Phosphorwolframsäure auf 300 g Wasser und 8 g gewöhnliche Salpetersäure) erhält man homogene Rhomben, die keine Salpetersäure enthalten:

Molekularverhältnis:		
$P_2O_5 \cdot 24WO_3$	72.89 %	1
Hg_2O	22.98 %	4.33

Ist die Lösung dagegen konzentriert oder stark sauer, so fallen nach einigen Augenblicken feine Kristallnadeln aus, die auch keine Salpetersäure enthalten.

	I. Konz. schwach salpetersäure Lösg.	Molekular- verhältnis	II. Starke salpeters. Lösg.	Molekular- verhältnis ¹
$P_2O_5 \cdot 24WO_3$	77.39 %	1	79.24 %	1
Hg_2O	13.15 %	2.33	10.33 %	1.79

Die Zusammensetzung von I stimmt nicht auf die nach der MIOLATISCHEN Hypothese zu erwartende Formel: $7Hg_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$; II ist offenbar ein saures Salz.

Die Merkurphosphorwolframate zeigen also ebenso wie die Merkurometawolframate schwankende Zusammensetzung und unvollständige „Basizität“. Die letzteren konnten daher keine Aufklärung über den Konstitutionswassergehalt der Metawolframsäure bringen. Möglicherweise zeigen andere Salze günstigere Eigenschaften; doch konnte ich, um die Arbeit nicht zu sehr in die Länge zu ziehen, nicht auf gut Glück danach suchen.

4. Leitvermögen und Kryoskopie der Metawolframate. Da ROSENHEIM zur Stütze seiner Formel das Leitvermögen und die Kryoskopie der Metawolframate untersucht hat, habe ich seine und anderer Messungen wiederholt und ergänzt; ich habe keinen Punkt gefunden, der nicht mit meiner Anschauungsweise im Einklang stand.

¹ Es ist keineswegs sicher, daß das Molekularverhältnis $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 24$ in allen diesen Niederschlägen unverändert geblieben ist; denn die Lösungen enthalten niedrigere Säuren, die sich auf Kosten der normalen Säure gebildet haben müssen. Es erschien aber überflüssig diesen Punkt aufzuklären, da die erhaltenen Körper an und für sich nicht konstant zusammengesetzt waren.

Leitvermögen: MIOLATI hat zuerst die Veränderung des Leitvermögens von Phosphorwolframsäure bei Zusatz steigender Mengen von Alkali bestimmt und eine Kurve erhalten, die zwei Knicke zeigt: bei Zusatz von 6 und 26 Mol NaOH auf ein Mol der Säure. Der zweite Knick entspricht der vollkommenen Zersetzung der Säure in neutrales Wolframat und Dinatriumhydrophosphat; der erste müßte dem Neutralisationspunkt der Phosphorwolframsäure ent-

Fig. 1.

sprechen, wenn dieselbe nicht nachweislich in verdünnter Lösung nicht existenzfähig wäre.

Ich habe die Kurven in derselben Weise bestimmt, indem ich jedesmal zu 1 ccm der Säurelösung 1, 2, 3 . . . ccm reinen Ätznatrons zusetzte, auf 25 ccm auffüllte und die Messung bei 15.8° ausführte.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der titrimetrischen Versuche liegt auf der linken Seite der Kurventafel der Knick in der Kurve der Phosphorwolframsäure, nicht an der entsprechenden Stelle wie bei den drei anderen Säuren.

Ein Vergleich der punktierten mit den ausgezogenen Kurven ergibt den Einfluß der Zeit; erstere sind mit frischen, letztere mit zwei bis drei Tage alten Lösungen bestimmt. Die Zersetzung durch Alkali tritt — in Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Beobachtungen — nicht sofort ein.

Die Bestimmungen des Leitvermögens erweitern mithin unsere Kenntnisse über die komplexen Wolframate; sie entscheiden aber nicht zwischen den strittigen Formeln für die Metawolframate und passen ebensogut auf ROSENHEIMS (Bibasizität auf $(\text{WO}_3)_4$ berechnet) wie auf meinen (Hexabasizität auf $(\text{WO}_3)_{12}$ berechnet.) Vorschlag. Die kryoskopischen Bestimmungen sind in dieser Beziehung wesentlich lehrreicher.

Kryoskopie: Die ersten Bestimmungen hat hier SOBOLEW (l. c.) mit Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure ausgeführt. Sie ergaben die Abnahme des Molekulargewichts mit der Konzentration gegen einen Grenzwert von ca. 1000 für die Phosphorwolframsäure und 600 für die Metawolframsäure. ROSENHEIM scheint hieraus auf einen tiefgreifenden Unterschied zwischen der Molekulargröße und Konstitution beider Säuren zu schließen.

Ich komme zu ganz anderen Folgerungen. Meines Erachtens ist die molekulare Zersetzung zweier Säuren von verschiedener Basizität und Empfindlichkeit gegen den hydrolysierenden und ionisierenden Einfluß des Wassers durchaus voneinander abweichend, und dies wird bestätigt durch den stetigen Verlauf der Molekulargewichtskurven der vier Körper als Funktion der Konzentration ihrer Lösungen.

Säure	Säureanhydrid in g in 100 g Wasser	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekular- gewicht
Phosphorwolfram- säure	13.2	0.28°	891
	5.0	0.12	787
Silikowolframsäure	30	0.87°	651
	25	0.72	656
	20	0.60	630
	15	0.44	644
	10	0.30	630
	5	0.16	590
Borwolframsäure	30.53	0.95°	607
	25	0.78	605
	20	0.66	572
	15	0.51	556
	9.66	0.34	537
	5.06	0.19	503
Metawolframsäure	30	0.96	590
	20	0.65	581
	10	0.36	525
	5	0.19	497

Die folgenden Zahlen sind angesichts der Größe der Molekulargewichte und der mäßigen Genauigkeit der kryoskopischen Bestimmungen in konzentrierten Lösungen nur als Näherungswerte zu betrachten.¹

Die vier Säuren nähern sich also mit steigender Verdünnung der gleichen Molekulargröße; die Kurve der Silikowolframsäure verläuft zwischen der der Phosphor- und Metawolframsäure und die

Fig. 2.

letztere deckt sich in ihrer ganzen Ausdehnung mit der der Borwolframsäure. Folglich kann an der „Komplexität“ der Metawolframsäure und an der Berechtigung, ihr eine Formel mit mindestens 12 Mol WO_3 zuzuerkennen, kaum noch gezweifelt werden. Dieses Ergebnis ist sicherlich eine Stütze für meine Betrachtungsweise.

Nach diesen Betrachtungen steht meines Erachtens die Angelegenheit jetzt folgendermaßen.

Die Metawolframsäure gehört zu derselben Verbindungsklasse wie die Bor-, Siliko- und Phosphorwolframsäure; bewiesen wird dies, wie ich schon früher ausführte, durch die Analogie der Bildungsweisen, der Löslichkeiten und vor allem der Kristallformen dieser Säuren. Auch unter den neuerdings von mir und anderen Forschern

¹ Die Buchstaben an den einzelnen Kurvenpunkten bedeuten die Namen der Beobachter (SOBOLEW, ROSENHEIM und COPAUX). Bei zweifelhaften Punkten ist der Anfangsbuchstabe der gemessenen Säure zugesetzt.

gemachten Beobachtungen ist keine, die dieser meiner früheren Behauptung widerspricht.

Nur allein die Konstitutionswasserbestimmung der Metawolframate mußte richtig gestellt werden. Trotz der Schwierigkeiten einer direkten Bestimmung desselben ergeben meine neuen Analysen des Bariummetawolframats einen Gehalt von $2\text{H}_2\text{O}$ auf 24WO_3 ; dies stimmt mit den folgenden Ausführungen.

Die wahre Basizität der vier Säuren zeigt sich in ihren löslichen, gut kristallisierenden Salzen; sie sind 6-, 5-, 4- und 3basisch, erleiden jedoch in wässriger Lösung mehr oder weniger tiefgreifende Veränderungen und geben dann mit manchen Basen wenig lösliche oder unlösliche kristallinische Niederschläge. Diese Niederschläge, die durch die sofortige Ausfällung der durch Hydrolyse gebildeten Produkte entstehen, haben eine anormale, aber nichtsdestoweniger regelmäßige Basizität; sie ist bei der Phosphorwolframsäure = 7, der Kieselwolframsäure = 8, der Borwolframsäure = 9, der Metawolframsäure noch unbestimmt, aber sehr wahrscheinlich = 10. Bei allen diesen Verbindungen ist mithin die Differenz zwischen sekundärer und wahrer Basizität = 4.

Nimmt man also für die Metawolframsäure die Zehnbasizität und einen Konstitutionswassergehalt von $2\text{H}_2\text{O}$ an, so schließt sie sich in äußerst befriedigender Weise den anderen drei Säuren an.

Es ergeben sich dualistisch geschrieben die folgenden Formeln:

$4\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$	Wertigkeit von $\text{P}_2 = 10$
$4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 24\text{WO}_3$	„ „ $\text{Si}_2 = 8$
$4\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{WO}_3$	„ „ $\text{B}_2 = 6$
$4\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_4\text{O}_2 \cdot 24\text{WO}_3$	„ „ $\text{H}_4 = 4$.

In der Ausdrucksweise von MIOLATI stimmt diese Annahme auch auf die berechneten Valenzen, und, wenn man die wahre Basizität der Säuren zum Ausdruck bringt, kann man auch die folgenden vier atomistischen Formeln zur Anwendung bringen, die im Grunde mit den obigen dualistischen identisch, aber unzweifelhaft klarer und ausdrucksfähiger sind:

$\text{H}_4 \cdot \text{H}_3[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$	Wertigkeit von $\text{P}:5 = 12 - (3 + 4)$
$\text{H}_4 \cdot \text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$	„ „ $\text{Si}:4 = 12 - (4 + 4)$
$\text{H}_4 \cdot \text{H}_5[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$	„ „ $\text{B}:3 = 12 - (5 + 4)$
$\text{H}_4 \cdot \text{H}_6[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$	„ „ $\text{H}_2:2 = 12 - (6 + 4)$

Diese Erklärung für die Konstitution der Metawolframate führt zugleich auf eine Formel, die für das Wasser die ihm mitunter zugeschriebene Funktion als Säure zum Ausdruck bringt. Die „Aquo-säure“ mit dem Anhydrid H_4O_2 würde die Koordinationsformel $\text{H}_4 \cdot \text{H}_6[\text{H}_2\text{O}_6]$ haben und ihre Stärke würde natürlich bei Ersatz der Sauerstoffatome durch Wolframtradikale gesteigert werden.

Paris, Ecole de Phys. et de Chimie industrielles. Laboratoire de Chimie générale.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1912.