Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

Von

F. KEHRMANN.

IX. Abhandlung.

Über die Kieselwolframsäure, ihre Zusammensetzung und Analyse.

Nach gemeinsam mit Herrn B. FLÜRSCHHEIM¹ ausgeführten Versuchen.

Am Schlusse der 8. Mitteilung über komplexe anorganische Säuren² habe ich der Vermutung Raum gegeben, daß die beiden von MARIGNAC³ entdeckten und untersuchten Salzreihen der Silico-duodeciwolframsäure (acide silicotungstique) vielleicht nicht in der vom Entdecker angenommenen einfachen Beziehung neutraler zu sauren Salzen derselben Säure ständen, sondern daß die sogenannten neutralen aus den sauren infolge einer Spaltung hervorgingen, analog denjenigen Spaltungen, welche die verschiedenen komplexen Phosphor- und Arsenwolframate durch Säuren und Alkalien erleiden.

Gemeinsam mit Herrn B. FLÜRSCHHEIM habe ich eine Versuchsreihe durchgeführt, um diese Vermutung mit Hilfe neuer analytischer Methoden zu prüfen. Das Ergebnis war eine Bestätigung unserer Erwartung. Es zeigte sich, daß das von MARIGNAC für ein neutrales Salz der Kieselwolframsäure gehaltene Kaliumsalz, für welches sein Entdecker die Formel $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq.}$ aufgestellt hat, tatsächlich einer anderen Reihe angehört und die Zusammensetzung

¹ BERNHARD FLÜRSCHHEIM, Inaug.-Dissertation, Heidelberg 1901, Druckerei J. HÖRNING.

² *Z. anorg. Chem.* **22** (1899), 285.

³ *Ann. Chim. Phys.* [4] **3**, 8.

$7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$ besitzt. Seine Bildung aus dem sogenannten sauren kieselwolframsauren Kalium $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 + aq.$ durch Einwirkung von Kaliumkarbonat ist die Folge eines Spaltungsvorganges und entspricht der folgenden Gleichung:

Zur Trennung und Bestimmung von Wolframsäure und Kieselsäure erwies sich nach einer Anzahl vergeblicher Versuche dieses auf andere Weise zu bewirken,¹ zuletzt der Weg als recht gangbar, welchen auch MARIGNAC einzuschlagen versucht, indessen als nicht zum Ziel führend verlassen hat, nämlich sehr oft wiederholtes Abrauchen der gemischten Oxyde mit wässriger Flußsäure. Die Trennung der komplexen Säuren von den Alkalien gelang sehr befriedigend durch Fällen mit Chinolinchlorhydrat.² Durch Glühen des Chinolinsalzes erhielt man die Summe von $WO_3 + SiO_2$, in welcher durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure bis zu konstantem Gewicht die Wolframsäure direkt und die Kieselsäure aus dem Gewichtsverlust bestimmt wurde.

Mit Hilfe dieser Methoden gelang es uns, die von MARIGNAC für die Kieselwolframsäure und ihr sogenanntes saures Kaliumsalz aufgestellten Formeln zu bestätigen, während, wie bereits erwähnt, für das sogenannte neutrale Salz, für welches sein Entdecker die Formel $4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$ annahm, die oben angeführte abweichende Zusammensetzung ermittelt wurde. Ferner gelang es, die beiden Spaltungsvorgänge, welche bei der Einwirkung von Alkalien auf die Salze $2R_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$, und von Säuren auf die Salze $7R_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$ stattfinden, durch qualitative, und wo ausführbar, auch quantitative Ermittlung der Spaltungsprodukte experimentell nachzuweisen.

Experimenteller Teil.

Es soll hier nicht auf die Einzelheiten der Ausarbeitung und Prüfung der benutzten analytischen Methoden eingegangen werden. Dieselben finden sich in der Dissertation von Herrn FLÜRSCHHEIM,³ auf welche hier verwiesen werden kann.

¹ Näheres über diese Versuche findet sich in der Dissertation von FLÜRSCHHEIM l. c. S. 11—20.

² *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 142—143.

³ l. c.

I. Über die Kieselwolframsäure (acide silicotungstique) oder Kiesel-duodeci-wolframsäure $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq}$.

A. Die freie Säure.

Zur Analyse kam ein vom Entdecker herrührendes prächtig kristallisiertes Präparat aus der Sammlung des Universitätslaboratoriums in Genf, welches nochmals aus wenig heißem Wasser umkristallisiert und durch Erhitzen auf gelinde Rotglut bis zu konstantem Gewicht entwässert worden war. Um die Kieselsäure aus dem so erhaltenen Gemisch durch Abrauchen mit rückstandsfreier Flußsäure vollkommen zu entfernen, erwies es sich notwendig, nach je drei bis viermaligen Abdampfen, den etwas gesinterten Tiegelinhalt zu zerreiben und dann dessen Gewicht neu zu bestimmen, um den dadurch entstandenen allerdings geringen Gewichtsverlust in Abzug bringen zu können. War das zu analysierende Gemisch der Oxyde durch Glühen des Chinolinsalzes erhalten worden, so zeigte sich, daß weit weniger oft wiederholtes Abrauchen zur Erreichung der Gewichtskonstanz nötig war. Das Oxydgemisch aus dem weiter unten erwähnten, an SiO_2 reichern Chinolinsalz, verhielt sich dagegen umgekehrt, so daß hier sehr oft wiederholtes Abrauchen (30 bis 40 mal) und Zerkleinern erforderlich war.

I. 4.6452 g geglühte Säure verloren nach 11 maligem Abrauchen und 6 maligem Pulvern 0.0971 g an Gewicht = 2.09 %.

II. 3.3198 g geglühtes Chinolinsalz verloren nach 5 maligem Abrauchen und 2 maligem Pulvern 0.0709 g = 2.136 %.

III. 2.4359 g geglühtes Chinolinsalz verlor nach 11 maligem Abrauchen und 1 maligem Pulvern 0.0511 g = 2.10 %.

Berechnet für $\text{SiO}_2 + 12\text{WO}_3$:

$\text{WO}_3 = 97.88$

$\text{SiO}_2 = 2.12$

Gefunden:

97.91 97.864 97.90 %

2.09 2.136 2.10

Das analysierte Chinolinsalz war durch Fällen der wässerigen Lösung der reinen Säure mit überschüssigem Chinolinchlorhydrat, Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Glühen erhalten.

Hiermit erscheint die schon von MARIIGNAC gefundene Zusammensetzung der freien Säure bestätigt.

B. Das sogenannte saure kieselwolframsaure Kalium.

Nach MARIIGNAC $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq}$.

Zur Darstellung eines analysenreinen Salzes wurden 20 g des von MARIIGNAC herrührenden Präparates der freien Säure in wenig

heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 5 g Chlorkalium, ebenfalls gelöst in heißem Wasser, versetzt. Nach dem Abkühlen wurde das in kaltem Wasser schwerlösliche Salz abgesaugt und mit destilliertem eiskaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das Salz wurde dann einmal aus siedendem Wasser umkristallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 2.0570 g verloren bei Rotglut 0.1935 g Wasser = 9.407 %.

II. 2.3615 g wasserhaltiges Salz wurde gleichzeitig mit dem zur Ermittlung des Wassergehaltes bestimmten Anteil abgewogen, in Wasser gelöst und mit Chinolinchlorhydrat gefällt. Dann wurde filtriert und der Niederschlag mit chinolinsalzhaltigem Wasser gut ausgewaschen, mit dem Filter verascht und unter Zusatz von etwas reiner rauchender Salpetersäure bis zu konstantem Gewicht geglüht. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, in einer Platinschale eingedampft und schwach geglüht; dann nochmals in Wasser gelöst, zur Entfernung von etwas Kohle filtriert, nochmals in der Platinschale eingedampft und schließlich bei kaum sichtbarer Rotglut konstant geglüht.

2.3615 g ergaben 2.0100 $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ und 0.2132 KCl.

Auf entwässertes Salz berechnet ergibt dieses:

Ber. für $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$:	Gefunden:
K_2O = 6.22	6.29 %
$\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ = 93.78	93.95

Auch hier bestätigte sich die von MARIGNAC für sein saures K-Salz gefundene Zusammensetzung. Wie sich aus dem nachfolgenden ergibt, ist dasselbe jedoch kein saures Salz, da es nicht gelingt, ein an Basis reicheres Salz ohne Spaltung des Moleküls der Säure daraus darzustellen.

C. Das sogenannte normale kieselwolframsaure Kalium.

Nach MARIGNAC $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + a\text{q}$.

Von diesem Salz lag ebenfalls ein sehr reines von MARIGNAC herrührendes Präparat vor, von dem ein Teil gepulvert und zu den nachstehenden Analysen verwendet wurde.

I. 2.2348 g verloren durch Glühen 0.1646 g H_2O = 7.36 %.
5.4484 g wasserhaltiges Salz gaben 4.4344 g $(\text{SiO}_2 + \text{WO}_3)$ und 0.9900 g KCl = 0.6257 g K_2O .

II. 1.9992 g verloren durch Glühen 0.1465 g $\text{H}_2\text{O} = 7.33\%$,
 5.6736 g wasserhaltiges Salz gaben 4.6158 g $(\text{SiO}_2 + \text{WO}_3)$ und
 1.0282 g $\text{KCl} = 0.6498$ g K_2O .

Berechnet nach		I		II
MARIGNAC Formel:		Gefunden:		
K_2O	= 11.71	K_2O	= 12.39	12.35 %
$(\text{SiO}_2 + \text{WO}_3)$	= 88.3	$(\text{SiO}_2 + \text{WO}_3)$	= 87.85	87.79
Berechnet für $7\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{WO}_3$:				
K_2O	= 12.18 %			
$(\text{SiO}_2 + \text{WO}_3)$	= 87.82			

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie man sieht, nicht gut mit der von MARIGNAC aufgestellten Formel, dagegen sehr befriedigend auf die Formel $7\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{WO}_3$, wonach das Verhältnis der beiden Oxyde in dem sogenannten normalen Salze gegenüber dem sogenannten sauern zugunsten der Kieselsäure verschoben erscheint.

Die Entscheidung mußte daher durch eine möglichst genaue Bestimmung dieses Verhältnisses zu erbringen sein. Dazu diente der Glührückstand des Chinolinsalzes, welches zur Trennung der komplexen Säure vom Kalium in MARIGNACS normalem Salz gedient hatte. Wie bereits erwähnt, wurde hier Gewichtskonstanz nur nach sehr oft wiederholtem Abrauchen mit Flußsäure erreicht.

I. 2.9867 g verloren nach 25 maligem Abrauchen und 3 maligem Pulvern 0.0750 g SiO_2 .

II. 3.5339 g verloren nach 34 maligem Abrauchen und wiederholtem Pulvern 0.0888 g SiO_2 .

Ber. f. d. Formel $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ bezogen auf $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$:	Gefunden:
	I
$\text{SiO}_2 = 2.32$	$\text{SiO}_2 = 2.511\%$
Ber. f. d. Formel $7\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{WO}_3$ bezogen auf $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$:	Gefunden:
	II
$\text{SiO}_2 = 2.537$	$\text{SiO}_2 = 2.513$

Die neue Formel erscheint also bestätigt. Da MARIGNACS vermeintliches normales Salz durch Einwirkung von Kaliumkarbonat auf eine Lösung von $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq.}$ erhalten wird, so muß man demnach hier nicht einfach Neutralisation, sondern Spaltung annehmen und zwar Spaltung entsprechend der Gleichung:

Hiernach muß in der Mutterlauge, aus welcher das Salz $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$ auskristallisiert, Kaliumwolframat nachweisbar sein, was, wie wir weiter unten sehen werden, in der Tat der Fall ist.

II. Marignacs wolframkieselsaures Kalium (acide tungstosilicique).

Der Entdecker betrachtet dieses Salz als isomer mit dem Kaliumsalz der Kieselwolframsäure (acide silicotungstique). Die nachstehend mitgeteilte Analyse bestätigt diese Auffassung.

Zur Untersuchung gelangte ein in großen hellgelben, vierseitigen Tafeln kristallisiertes Präparat aus der Sammlung des Genfer Universitäts-Laboratoriums.

1.1086 g gaben 0.0572 g Wasser ab = 5.16 %.

3.5844 g ergaben 0.3339 g KCl = 0.2110 g K_2O und 3.2026 g ($SiO_2 + WO_3$).

2.7032 g geglühtes Chinolinsalz verloren durch 18 maliges Abrauchen und wiederholtes Pulvern 0.0587 g = 2.17 %.

Berechnet für $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$:		Gefunden:	
K_2O	= 6.22	K_2O	= 6.21 %
$(SiO_2 + WO_3)$	= 93.78	$(WO_3 + SiO_2)$	= 94.21
SiO_2	= 2.12	SiO_2	= 2.17

III. Spaltungen der Kieselwolframate durch Säuren und Alkalien.

A. Einwirkung von Kaliumkarbonat auf kieselduodeciwolframsaures Kalium.

4.8315 g des MARIGNACSchen Präparates¹ verloren 0.4530 g Wasser = 9.37 %.

29.9552 g wurden in einem kleinen Kolben in der eben hinreichenden Wassermenge gelöst. Nun wurde eine kalte Lösung von 10 g Kaliumkarbonat (von 10 % Wassergehalt) in 55 ccm Wasser in Portionen von je 5.5 ccm hinzugefügt, nach jedem Zusatz umgeschüttelt und gewartet, bis die Ausscheidung glitzernder Kristallkrusten des vermeintlichen normalen Salzes nicht weiter zunahm, und die Lösung neutral auf Lackmus reagierte. Hierzu waren im Ganzen 4 mal 5.5 ccm und noch 1 ccm, zusammen 23 ccm erforderlich.

¹ Das sich in der Sammlung befindende Präparat war stark verwittert und wurde einmal aus Wasser umkristallisiert.

Die ausgeschiedenen Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt, etwas mit kaltem Wasser abgewaschen, und in einer Platinschale bei 120° getrocknet. Sie wogen 22.8597 g und enthielten noch 5.8 % Wasser. In den Eigenschaften zeigte sich das Salz absolut identisch mit einem von MARIGNAC stammenden Präparat, welches als $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq.}$ bezeichnet war, und dessen Zusammensetzung von uns zu $7\text{K}_2\text{O} \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{WO}_3 + \text{aq.}$ ermittelt worden war.

Die von den Kristallen getrennte Mutterlauge wurde auf 200 ccm mit Wasser verdünnt und in zwei Hälften geteilt. Die eine diente zum Nachweise von Kaliumwolframat, die andere zur Bestimmung der noch in Lösung befindlichen ($\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$).

100 ccm wurden in einer Porzellanschale mit Salzsäure eingedampft; hierbei schied sich gelbe Wolframsäure in reichlicher Menge aus. Dieselbe wurde abfiltriert, mit heißer verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Rückstand wog 0.7772 g. Hiermit war qualitativ die Abspaltung von Wolframsäure beim „Neutralisieren“ des „sauren“ Duodecimalsalzes bewiesen. Das Filtrat von der Wolframsäure gab durch Fällern mit Chinolinchlorhydrat und Veraschen noch 2.4690 g ($\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$). Dieselben rührten von dem in Lösung gebliebenen Anteil des Salzes $7\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{WO}_3$ her. Die Totalsumme der erhaltenen Oxyde betrug demnach 3.2462 g.

100 ccm wurden nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmung auf 60° direkt mit Chinolinchlorhydrat gefällt. Der Niederschlag ist ein Gemisch von Chinolinwolframat und Kiesewolframsaurem Chinolin. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Glühen wurden 3.3429 g Oxyde erhalten. Durch Abrauchen mit Flusssäure verloren diese 0.0465 g an Gewicht, entsprechend 1.42 % Kieselsäure. Hiermit ist bewiesen, daß neben dem durch die Spaltung bei der Neutralisation gebildeten Salz $7\text{K}_2\text{O} \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{WO}_3$, welches 2.54 % Kieselsäure verlangt, eine beträchtliche Menge Wolframsäure in Form von Wolframat in Lösung sein mußte. Deren Gesamtmenge konnte in Versuch I durch Abrauchen mit Salzsäure deshalb nicht erhalten werden, weil sich das ebenfalls in der Lösung vorhandene Salz $7\text{K}_2\text{O} \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{WO}_3$ hierbei unter Aufnahme von Wolframsäure in Duodeciwolframat umwandelt, welches nur 2.12 % SiO_2 verlangt.

B. Einwirkung von Salzsäure auf das Salz.

20 g wurden fein gepulvert und in einer Platinschale tropfenweise unter Umrühren mit zweiprozentiger Salzsäure versetzt. Es trat bald schon in der Kälte völlig klare Auflösung ein. Eine Probe solcher Flüssigkeit gab auf Zusatz von festem Chlorammonium keinen Niederschlag, ein Beweis, daß dieselbe zunächst keine Duodecisiäure enthält. Nach kurzem Aufkochen tritt Bildung der letzteren ein und das in Salmiaklösung sehr wenig lösliche Ammonsalz derselben scheidet sich grolsenteils schon in der Hitze aus. Nachdem die mit Salzsäure in der Kälte in Lösung gebrachten 20 g fünf Stunden gestanden hatten, war die Flüssigkeit zum steifen Kristallbrei erstarrt, welcher nach dem Zerreiben abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen wurde. Nach dem Lösen desselben in heißem Wasser blieb etwas WO_3 -haltige SiO_2 zurück und zwar 0.0045 g, welche aus 0.0034 g WO_3 und 0.0011 g SiO_2 bestand. Das Filtrat schied nach dem Erkalten ein Gemisch von Duodecisi Salz mit dem Salz $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$ ab. Dasselbe wurde nun mit viel Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in heißem Wasser blieben 0.0115 g SiO_2 und 0.0017 g WO_3 zurück. Ferner lieferte das Filtrat von den oben erwähnten Kristallen bei gleicher Behandlung mit Salzsäure noch 0.0106 g SiO_2 und 0.0036 g WO_3 . Im Ganzen waren daher durch Behandeln von 20 g kristallisiertem Salz $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$ mit Salzsäure erhalten worden „0.0232 g SiO_2 und 0.0087 g WO_3 “. Aus den verschiedenen erhaltenen Laugen konnte durch fraktionierte Kristallisation eine bedeutende Menge Kaliumsalz der Kieselduodeciwolframsäure, ferner einige Kristalle des isomeren Salzes, in geringer Menge weißse nicht weiter untersuchte warzenförmige Kriställchen, und schließlich Chlorkalium erhalten werden.

Nach vorstehendem ist sicher, daß die Entstehung des Kaliumsalzes der Kieselduodeciwolframsäure durch Einwirkung von Säuren auf das Salz $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$ von einer Abspaltung von SiO_2 begleitet ist. Auffallend ist nur, daß die so erhaltene Menge SiO_2 weit hinter der theoretischen zurückbleibt.

IV. Ist Kieselsäure im Moment der Abscheidung aus ihren Salzen durch stärkere Säuren flüchtig?

Da eine bejahende Antwort auf diese Frage die Erklärung für das Manko an SiO_2 in dem letztbeschriebenen Versuche liefern

würde, hat Herr FLÜRSCHHEIM die folgenden Versuche angestellt, deren Resultat sehr zugunsten der Flüchtigkeit sprechen.

I. 0.2579 g gegläute SiO_2 wurde mit 1 g KNaCO_3 im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze in heißem Wasser gelöst und in einer Platinschale mit konzentriertem HCl zur Trockne verdampft. Dieses Eindampfen mit Salzsäure wurde 20 mal wiederholt. Dann wurde mit heißem Wasser aufgenommen, abfiltriert, gut ausgewaschen und gegläut. Erhalten 0.2538 g SiO_2 , also weniger 0.0041 g.

II. 0.2538 g wurden mit $\frac{1}{2}$ g KNaCO_3 geschmolzen, zweimal mit Salzsäure abgeraucht und sonst wie in I. behandelt. Erhalten 0.2514 g SiO_2 , also weniger 0.0024 g.

III. 0.2497 g im Gebläse konstant gegläute SiO_2 wurde wie unter II. behandelt. Erhalten 0.2470 g, also weniger 0.0027 g.

IV. 0.2470 g wie unter III behandelt, aber mit Salpetersäure abgeraucht. Erhalten 0.2457 g, also weniger 0.0013 g.

V. 0.2457 g wie unter IV. mit Salpetersäure behandelt. Erhalten 0.2432 g, also weniger 0.0025 g.

VI. 0.4894 g mit 1 g KNaCO_3 geschmolzen und fünf mal mit Salpetersäure abgeraucht. Erhalten 0.4839 g, also weniger 0.0055 g.

Im Filtrat und Waschwasser liefs sich bei keinem der Versuche nach Eindampfen und Aufnehmen mit wenig Wasser SiO_2 in wägbarer Menge nachweisen.

Die Verluste konnten daher nicht wohl durch Lösen in Wasser bedingt sein.

Nach vorstehendem Resultate zu urteilen, scheint man zu der Annahme berechtigt zu sein, daß Kieselsäure im Moment der Abscheidung aus ihren Salzen durch starke Mineralsäuren und Eindampfen sich in geringen, aber doch wägbaren Mengen verflüchtigt. Man wird, bei Bestätigung dieser Beobachtungen durch auf andere Weise durchzuführende Kontrollversuche, diese Flüchtigkeit wohl der bis heute hypothetischen monomolekularen SiO_2 oder einem Hydrat derselben zuschreiben dürfen, welche dann sehr schnell durch Polymerisation, bezw. durch Bildung von Polykieselsäure verloren geht. Die Beziehungen der Kieselsäure zur Kohlensäure und Borsäure würden sich dann von einer neuen Seite zeigen.

Da weiter vorn gezeigt ist, daß bei wiederholtem Abdampfen des Salzes $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$ mit überschüssiger Salzsäure die Kieselsäure sich sehr allmählich abscheidet, also als andauernd im Entstehungszustande befindlich angesehen werden darf, so ist leicht einzusehen, daß, im Falle der Flüchtigkeit dieser Säure, während dieses Zersetzungs Vorganges die Bedingungen für deren Verflüchtigung besonders günstig liegen. Damit fände der verhältnismäßig große Verlust an SiO_2 seine Erklärung.

Die Untersuchung der Silicowolframsäuren wird fortgesetzt werden.

Genf, Universitätslaboratorium, April 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1904.