Über Wolframbronzen.

Von

EWALD ENGELS.

Das Wolfram wird in bezug auf die Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen von nur wenig anderen Metallen übertroffen; hierin liegt auch wohl der Grund, daß trotz zahlreicher Arbeiten bedeutender Forscher die Kenntnis der Wolframverbindungen noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist. Ich habe mich nun speziell mit der Untersuchung der Natrium- und Kaliumwolframbronzen auf ihre Fähigkeit mit den Erdmetallen „Baryum, Strontium und Calcium“ Doppelbronzen zu bilden beschäftigt. Im Verlaufe meiner Arbeit bin ich hierbei zu einer Reihe vielleicht nicht uninteressanter Resultate gelangt.

Zur Literatur der Wolframbronzen sei folgendes bemerkt: WÖHLER¹ gelangte durch Reduktion von glühendem, saurem Natriumwolframat mit Wasserstoff zu einem goldgelben krystallisierten Körper, welchem er die Formel $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{WO}_2$ zuerteilte. MALAGUTI² gab darauf seinen Analysen zufolge dieser Verbindung die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$, welche später auch allgemein beibehalten worden ist.

SCHEIBLER³ stellte später durch Elektrolyse von geschmolzenem, saurem Natriumwolframat eine blaue Bronze dar, welcher er die Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$ gab.

LAURENT⁴ hat dann zuerst durch Reduktion von saurem Kaliumwolframat mit Wasserstoff eine Kaliumwolframbronze dargestellt; dieselbe bildet schön indigoviolette Nadeln. Diese Bronze wurde

¹ *Pogg. Ann.* 2, 350.

² *Ann. Chim. Phys.* [2] 60, 271.

³ *Journ. prakt. Chem.* 83, 321.

⁴ *Ann. Chim. Phys.* [2] 67, 219.

allgemein für analog mit der Natriumverbindung $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ zusammengesetzt gehalten und ihr infolgedessen die Formel $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$ gegeben. Später hat jedoch v. KNORRE¹ nachgewiesen, daß derselben die Formel $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ zukommt. ZETTNOW² gibt an, eine Kaliumwolframbronze von der Formel $\text{K}_2\text{WO}_4 + 4\text{WO}_2$ erhalten zu haben, welche indessen, wie v. KNORRE¹ nachgewiesen hat, nicht existiert.

SCHEIBLER³ (l. c.) stellte durch Reduktion von geschmolzenem sauren Lithiumwolframat mit Zinn eine Lithiumwolframbronze dar; dieselbe hat die Farbe des blau angelaufenen Stahles und kristallisiert in vierseitigen Tafeln und Blättchen.

Später hat PHILIPP⁴ die Natriumwolframbronzen einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Er unterscheidet folgende Bronzen:

1883 hat v. KNORRE⁵ die Bronzen des Kaliums und die Doppelbronzen des Natriums und Kaliums eingehend untersucht. Er hat, wie bereits erwähnt, nachgewiesen, daß nur eine einzige Kaliumwolframbronze existiert, weloher nicht, wie bisher angenommen, die Formel $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$, sondern die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ zukommt. Diese Bronze ist von ihm durch Reduktion mit Wasserstoff, durch Anwendung von Zinn und elektrolytisch dargestellt worden. Ferner stellte v. KNORRE durch Zusammenschmelzen und Reduktion von 1 Mol. $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 11 \text{ aq}$ mit 1 Mol. $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 28 \text{ aq}$ eine Bronze von prachtvoll dunkelpurpurroter Farbe dar, welcher seinen Analysen zufolge die Zusammensetzung $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$ zukommt. Derselbe gibt außerdem an, durch Zusammenschmelzen und Reduktion von 1 Mol. $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$ mit $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$ im Wasserstoffstrom eine Bronze erhalten zu haben, welche der vorigen sehr ähnlich ist, deren Farbe aber zwischen der von $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ und $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$ liegt (etwas dunkler rot wie die letzte Verbindung) und der er die Formel $3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ gibt. Dieselbe bildet quadratische Prismen. Nach v. KNORRE (wie auch später

¹ *Journ. prakt. Chem.*, N. F., 27, 58.

² *Pogg. Ann.* 130, 262.

³ *Journ. prakt. Chem.* 83, 321.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 499—510.

⁵ *Journ. prakt. Chem.*, N. F., S. 58—71.

FEIT¹ angibt) existieren jedenfalls mehrere Kaliumnatriumwolframbronzen. Ferner gibt derselbe an, durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Gemisch $5\text{Li}_2\text{O} + 12\text{WO}_3$ eine Lithiumwolframbronze, welche als $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ anzusehen ist, erhalten zu haben. Dieselbe besitzt eine schwarzblaue Farbe.

Endlich hat FEIT aus einem Gemenge von 1 Mol. $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ und 1 Mol. $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ durch Reduktion mit Zinn eine Kaliumlithiumwolframbronze erhalten, welcher er die Formel $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15} + 3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ gibt. Dieselbe bildet violette Nadeln mit blauen Endflächen und unterscheidet sich nur wenig von $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$.

Es schien mir aus diesem Grunde nicht uninteressant, wenn ich versuchte, die Kenntnis der Wolframbronzen zu erweitern.

Methoden der Analyse.

Der genaueren Untersuchung der Wolframbronzen stellen sich ziemlich bedeutende Schwierigkeiten entgegen; die zur Trennung von Wolframsäure und Natrium, sowie von Baryum, Strontium und Calcium angewandten Methoden gaben für den vorliegenden Zweck nicht immer befriedigende Resultate.

PHILIPP und SCHWEBEL haben gefunden, daß die sonst gegen chemische Agenzien so sehr widerstandsfähigen Bronzen durch ammoniakalische Silberlösung leicht zersetzt werden, es scheidet sich metallisches Silber aus und die bezüglichen Wolframate gehen in Lösung. Aus der Menge des ausgeschiedenen Silbers läßt sich die zur völligen Oxydation der Bronzen erforderliche Menge Sauerstoff berechnen. Bei den von mir hergestellten blauen Natriumdoppelbronzen ist die Zersetzung durch ammoniakalische Silberlösung auch bei höherem Druck nur unvollkommen, die Kaliumdoppelbronzen werden fast garnicht zersetzt; dagegen ist die Zersetzung der purpurroten und gelbroten Natriumdoppelbronze eine vollkommene. Wie PHILIPP und SCHWEBEL und später v. KNORRE angibt, erhitzt man zur Bestimmung der Silbermenge, welche aus ammoniakalischer Silberlösung ausgeschieden wird, das feine Pulver der Bronze auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale mit der Silberlösung ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Während dieser Zeit muß häufig umgerührt und immer für einen Überschufs von Ammoniak gesorgt werden. Die Farbe des Silbers schwankt sehr, von grauweiß bis schwarz. Zweck-

mässig filtriert man die Lösung heifs, um normale, leicht lösliche Wolframate zu erhalten. Das resultierende Silber hat infolge seiner feinen Zerteilung die Eigenschaft, leicht durch das Filter zu laufen; dies wird verhindert, wenn man sich zum Auswaschen einer verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat bedient.

Bei den von mir neu dargestellten Baryum-, Strontium- und Calciumdoppelbronzen bleibt auf dem Filter neben metallischem Silber unlösliches BaWO_4 , — SrWO_4 — CaWO_4 . Der Niederschlag wird daher mit Salpetersäure behandelt, hierbei scheidet sich Wolframsäure, welche abfiltriert wird, aus. In dem Filtrate wird das Silber als Chlorsilber bestimmt und das betreffende Erdmetall entweder als Sulfat (BaSO_4 , SrSO_4) oder als Oxalat (CaC_2O_4) ausgefällt. Das Filtrat vom metallischen Silber und den unlöslichen Wolframatzen der Erdmetalle enthält neben überschüssigem Silber das Alkali und die Hauptmenge der Wolframsäure. Dieses Filtrat dampft man zur Entfernung des Ammoniaks stark ein, fällt die Wolframsäure mit überschüssiger Salpetersäure aus und läßt ca. 12 Stunden stehen. Die ausgeschiedene Wolframsäure wird mit der ersten vereinigt, mit einem Gemisch von gleichem Volumen Wasser und Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus dem Filtrate der Wolframsäure fällt man das überschüssige Silber als Chlorsilber aus. Im Filtrate des Chlorsilbers bestimmt man das Alkali als Sulfat oder Chlorid. Beim Eindampfen mit Schwefelsäure kommt es zuweilen vor, daß sich noch eine kleine Menge Wolframsäure ausscheidet, diese wird abfiltriert und mit der Hauptmenge geglüht und gewogen. Auf 1 Teil Bronze nimmt man zweckmässig 2—3 Teile Silbernitrat.

Wie v. KNOBEE angibt, läßt sich in vielen Fällen der zur vollständigen Oxydation der Bronzen erforderliche Sauerstoff auch auf einfache Weise und mit befriedigenden Resultaten durch die Gewichtszunahme beim oxydierenden Glühen bestimmen, wenn auch nicht ganz mit der Genauigkeit wie bei der Silberbestimmung. Diese Methode habe ich bei den durch ammoniakalische Silberlösung unzersetzbaren Bronzen angewandt.

Die von WÖHLER angegebene Methode zur Zersetzung der Bronzen durch Glühen mit Schwefel im bedeckten Tiegel konnte in vorliegendem Falle nicht angewandt werden, da die Sulfate der Erdmetalle entweder unlöslich oder nur schwer löslich sind. Durch Schmelzen der Bronze mit Natriumkarbonat und nachheriges Aus-

laugen der Schmelze mit Salzsäure oder Salpetersäure erhielt ich keine brauchbaren und guten Resultate.

Auf den Vorschlag des Herrn Prof. v. KNORRE verfuhr ich daher in folgender Weise und erhielt dabei vollkommen befriedigende Resultate.

Das feine Pulver der Bronze wird im bedeckten Platintiegel mit Natriumkarbonat geschmolzen (auf 1 Teil Bronze ca. 2 Teile Natriumkarbonat). Hierbei entsteht (abgesehen von überschüssigem Natriumkarbonat) BaCO_3 (bezw. SrCO_3 u. s. w.) und Alkaliwolframat. Man laugt die Schmelze nun mit heißem Wasser aus. In Lösung geht Alkaliwolframat und das überschüssige Natriumkarbonat, während Baryumkarbonat ungelöst bleibt. Die Lösung wird heiß abfiltriert. Das Filtrat trägt man heiß vorsichtig in kochende Salpetersäure ein und dampft zur Trockne. Man nimmt dann mit Salpetersäure 1:1 auf, läßt das Ganze ca. 12 Stunden stehen und filtriert die Wolframsäure ab. Dieselbe wird mit Salpetersäure 1:1 ausgewaschen, gegläht und gewogen, das Filtrat der Wolframsäure wird nochmals eingedampft, mit Ammoniak aufgenommen, wiederum zur Trockne gedampft, mit Salpetersäure 1:1 aufgenommen, die noch etwa ausgefallene Wolframsäure zu der ersten gebracht und mit derselben gegläht und gewogen. Das auf dem Filter gebliebene Baryumkarbonat wird in Salzsäure gelöst und das Baryum als Baryumsulfat bestimmt. Hierbei kommt es zuweilen vor, daß neben Baryumkarbonat noch eine sehr kleine Menge von Baryumwolframat auf dem Filter zurückgeblieben ist. Beim Lösen in Salzsäure und Zusatz von Schwefelsäure fällt dann Wolframsäure neben Baryumsulfat mit aus. Das Baryumsulfat wird daher zweckmäßig mit Ammoniak ausgewaschen und die so gelöste Wolframsäure zu der übrigen gebracht.

Für die Strontium- und Calciumdoppelbronzen wird genau in derselben Weise verfahren. Beim Lösen des Strontiumkarbonats nimmt man möglichst wenig Salzsäure, setzt dann etwa das zweibis dreifache Volumen absoluten Alkohol hinzu und fällt das Strontium als Strontiumsulfat aus. Setzt man nicht genügend Alkohol zu oder ist die Lösung zu sauer, so fällt nicht alles Strontium aus. Das Calcium wird in der bekannten Weise als Calciumoxalat gefällt.

Diese Methode, die Bronzen mit Natriumkarbonat aufzuschließen, ist wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit den anderen Bestimmungen vorzuziehen und hat außerdem den Vorteil, daß sie für alle Bronzen anwendbar ist. Auf die Alkalibestimmung muß bei dieser Methode allerdings verzichtet werden.

Für die durch ammoniakalische Silberlösung unzersetzbaren Natrium- und Kaliumdoppelbronzen wurde die von SCHEIBLER¹ angegebene Methode, die Bronzen durch Schmelzen mit Barythydrat im Silbertiegel aufzuschliessen, angewandt und auf diese Weise in demselben das Alkali bestimmt. Während des Schmelzens mit Barythydrat ist darauf zu achten, die Temperatur nur sehr langsam zu steigern, um das sonst sehr leicht eintretende heftige Spritzen zu vermeiden. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt, rasch filtriert und ausgewaschen. Im Filtrat ist überschüssiges Baryumhydroxyd und das Alkali enthalten. Das Baryum wird mit verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze ausgefällt, nach einiger Zeit abfiltriert und im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt. Den auf dem Filter verbliebenen Rückstand von wolframsaurer Baryterde bringt man in Salpetersäure und dampft zur Trockne. Man nimmt nun erst mit heissem Wasser und dann mit Salpetersäure 1:1 auf. Die abgeschiedene Wolframsäure wird abfiltriert, gegläht und gewogen. Nimmt man sofort mit Salpetersäure auf, so scheidet sich leicht in Salpetersäure schwer lösliches salpetersaures Baryum aus. Wegen der grossen Menge des auszuwaschenden Baryumsulfats fallen die Alkalibestimmungen nie so genau aus wie bei den anderen Methoden; ausserdem ist die Wolframsäure leicht baryumhaltig.

Reine Wolframsäure zeigt während des Glühens eine orangegelbe und nach dem Erkalten eine strohgelbe Farbe. Enthält die Wolframsäure Spuren von Natrium, so zeigt sie nach dem Glühen eine dunkelgrüne, bei geringem Kaligehalte eine weisslichgelbe und bei einem Gehalte an Baryum eine bläuviolette Farbe.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung der Wolframbronzen muss vor allem darauf gesehen werden, die einzelnen Bronzen rein und homogen zu erhalten, es gelingt wohl alle fremdartigen Beimengungen, Natriumwolframate, Wolframoxyde u. s. w. zu entfernen, doch erhält man häufig ein Gemenge verschiedener Bronzen, und dies erhöht die Schwierigkeit der Untersuchung. Für die Analyse sucht man daher zweckmässig die schönsten und reinsten Krystalle aus.

Als Ausgangsmaterial wurde das käufliche Salz Na_2WO_4 benutzt; dasselbe wurde in kochende Salpetersäure eingetragen und auf diese

¹ Journ. prakt. Chem. 83, 323.

Weise zu Wolframsäure verarbeitet, welche dann bei der Herstellung der Bronzen mit den Karbonaten der betreffenden Metalle in berechneter Menge zusammengeschmolzen wurde.

Die Darstellung der Bronzen erfolgte lediglich auf elektrolytischem Wege.

Natriumbaryumwolframbronzen.

Als Stromquelle diente bei der Darstellung dieser Bronze ein Akkumulator. Der positive Pol wurde mit dem Platintiegel, in dem sich das geschmolzene Salz befand, verbunden und der negative Pol mit einem starken Platindraht, der fast bis zum Boden des Tiegels reichte. Sobald sich genügend Bronze gebildet hatte, wurde der Draht herausgehoben, von der anhängenden Bronze befreit und wieder eingetaucht. Während der Elektrolyse entwickelt sich am Platintiegel unter Aufschäumen Sauerstoff.

Es wurde nun 1 Mol. $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ und 1 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ zusammengeschmolzen und elektrolysiert. Die Stromstärke betrug 4.5 Ampère, die Spannung an den Elektroden 1.6 Volt.

Man erhält ziemlich große und reine Krystalle, welche in einer blauen Grundmasse sitzen; die Ausbeute ist bei diesem Mischungsverhältnis jedoch eine geringe. Nach verschiedenen anderen Versuchen, die ich noch anstellte, scheint mir das günstigste Mischungsverhältnis 1 Mol. $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ auf ca. 1.7 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ zu sein. Man erhält bei einer Stromstärke von 4.5—6 Amp. und 1.6—1.8 Volt Spannung schöne große Krystalle. Dieselben wurden nun durch abwechselndes Kochen mit Wasser, Königswasser, Kalilauge und Ammoniak gereinigt; die Bronze ist ziemlich schwierig zu reinigen und ist ein 6—8maliges Kochen mit Kalilauge erforderlich, ehe man dieselbe vollkommen rein erhält.

Eigenschaften der Bronze, $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$.

Die Bronze bildet getrocknet dunkelblaue Krystalle, an welchen einige Flächen dunkelvioletten Schimmer zeigen; unter Wasser nimmt die Bronze eine dunkelrote Farbe an und zeigt prachtvoll roten Glanz. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit geraden Endflächen, in der Längsrichtung gestreift. Es war leider nicht möglich, dieselben kristallographisch zu bestimmen, da die Bronze vollkommen

undurchsichtig ist. Die größten bei dieser Bronze erhaltenen Kristalle hatten eine Länge bis 3 mm und 1 mm Stärke. Das Pulver der Bronze hat eine blaue Farbe, nimmt unter Wasser aber wieder die dunkelrote Farbe an. Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze, $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$, nur wenig zersetzt, und war es daher nicht möglich, auf diese Weise die zur Oxydation der Bronze nötige Sauerstoffmenge zu bestimmen.

Resultate der Analysen.

I.

0.5125 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 0.4755 g $\text{WO}_3 = 92.8\%$ $\text{WO}_3 = 73.56\%$ W.
 0.047 g $\text{BaSO}_4 = 5.08\%$ $\text{BaO} = 4.58\%$ Ba
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.31 %.

II.

0.725 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 0.669 g $\text{WO}_3 = 92.6\%$ $\text{WO}_3 = 73.32\%$ W
 0.08 g $\text{BaSO}_4 = 5.88\%$ $\text{BaO} = 5.3\%$ Ba
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.27 %.

III.

0.5665 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 0.519 g $\text{WO}_3 = 91.8\%$ $\text{WO}_3 = 72.65\%$ W
 0.0565 g $\text{BaSO}_4 = 6.5\%$ $\text{BaO} = 5.86\%$ Ba
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.34 %.

IV.

1.006 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:
 0.9321 g $\text{WO}_3 = 92.65\%$ $\text{WO}_3 = 73.43\%$ W
 0.0812 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3.32\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 2.52\%$ Na.

V.

1.1215 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:
 1.0572 g $\text{WO}_3 = 94\%$ $\text{WO}_3 = 74.83\%$ W
 0.0915 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3.52\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 2.63\%$ Na.

VI.

1.1795 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 1.0965 g $\text{WO}_3 = 92.9\%$ $\text{WO}_3 = 73.7\%$ W
 0.091 g $\text{BaSO}_4 = 4.99\%$ $\text{BaO} = 4.5\%$ Ba.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von:

W : Ba : Na : O annähernd wie
 12 : 1 : 3.3 : 36.

Da die Bronze eine blaue Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ angenommen. Dies führt zu der Formel:

Berechnet für	Gefunden:					
$2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
W = 73.62	73.56	73.31	72.65	73.43	74.83	73.70
Ba = 4.76	4.58	5.3	5.86	—	—	4.5
Na = 2.40	—	—	—	2.52	2.63	—
Gewichtszunahme: 1.38	1.31	1.27	1.34	—	—	—

Es sollte nun versucht werden, Natriumbaryumbronzen mit einem höheren Gehalte an Baryum darzustellen; zu dem Zwecke wurde 1 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 2 Mol. $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ zusammengeschmolzen und elektrolysiert. Als Stromquelle dienten zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug 6 Ampère bei 1.8 Volt Spannung. Die erhaltenen Krystalle waren genau dieselben der vorigen Bronzen, $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$. Die Grundmasse, in welcher die Krystalle saßen, war graublau.

Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ und 3 Mol. $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ wurde eine Bronze überhaupt nicht erhalten. Weitere Versuche, Mischungen mit noch höherem Baryumgehalte anzuwenden, scheiterten daran, daß es nicht gelingt, die Masse zu schmelzen. Aus demselben Grunde ist es mir nicht gelungen einen Versuch zu machen, ob eine Baryumwolframbronze existiert. Nach dem oben Ausgeführten halte ich es allerdings für unwahrscheinlich, daß eine Natriumbaryumwolframbronze mit höherem Baryumgehalte als die dargestellte existiert.

Der Gedanke lag nun sehr nahe, zu versuchen, ob vielleicht Natriumbaryumbronzen mit geringerem Baryumgehalte existieren. Zu dem Zwecke wurden 1 Mol. $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ und 3 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ zusammengeschmolzen und elektrolysiert. Als Stromquelle wurde ein Akkumulator benutzt. Die Stromstärke betrug 4.5 Ampère, die Spannung 1.6 Volt. Hierbei trat eine sehr bemerkenswerte scheinung auf. Während die im Anfang entstehenden Krystalle mit der vorher beschriebenen Bronze identisch sind und ebenfalls in einer blauen Grundmasse sitzen, erhält man, nachdem etwa $\frac{3}{4}$ der geschmolzenen Masse aus dem Tiegel heraus sind, bei dem

letzten Teil Krystalle, welche in einer viel helleren, zuletzt fast schneeweißen Grundmasse sitzen und schön gelbrod durchschimmern. Das Entstehen dieser zweiten Bronze erkennt man sofort an der bedeutend sinkenden Stromstärke und steigenden Spannung.

Während sich die zuerst entstandene Bronze in schönen, langen Strahlen ausscheidet und in kurzer Zeit, scheidet sich die zuletzt entstandene Bronze nur sehr langsam aus und ist in der weichen Grundmasse nur oberflächlich eingehüllt, denn man sieht die gelbroten Krystalle überall durchschimmern. Die Analyse der ersten Bronze zeigte, daß es wiederum $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ war. (Die Analysen V und VI Seite 132 sind von derselben.) Die gelbrote Bronze ist sehr leicht auszuwaschen, es genügt ein einmaliges Kochen mit Salzsäure und später mit Kalilauge.

Eigenschaften der Bronze, $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_9$.

Die Bronze zeigt unter Wasser prachtvoll gelbroten Glanz, ihre Farbe ändert sich getrocknet auch kaum. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als reguläre Würfel, ebenso andere Formen des regulären Systems. Diese gelbrote Bronze wird durch Barythydrat nicht zersetzt; selbst bei Anwendung eines sehr feinen Pulvers der Bronze und eines großen Überschusses von Barythydrat wird die Bronze kaum oberflächlich angegriffen. Durch oxydierendes Glühen läßt sich bei dieser Bronze der Sauerstoff nur sehr ungenau bestimmen; es ist daher wohl anzunehmen, daß ein Teil der Bronze während des Glühens schmilzt. Das Pulver der Bronze besitzt ebenfalls eine gelbrote Farbe.

Resultate der Analysen.

I.

0.5623 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.521 g $\text{WO}_3 = 92.65\%$ $\text{WO}_3 = 73.43\%$ W

0.0296 g $\text{BaSO}_4 = 3.4\%$ $\text{BaO} = 3.09\%$ Ba.

II.

0.647 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.5995 g $\text{WO}_3 = 92.7\%$ $\text{WO}_3 = 73.52\%$ W

0.0307 g $\text{BaSO}_4 = 3.1\%$ $\text{BaO} = 2.8\%$ Ba.

III.

1.3945 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.289 g $\text{WO}_3 = 92.43\%$ $\text{WO}_3 = 73.38\%$ W

0.062 g $\text{BaSO}_4 = 3.2\%$ $\text{BaO} = 2.9\%$ Ba.

IV.

0.9345 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.877 g $\text{WO}_3 = 93.84\%$ $\text{WO}_3 = 74.42\%$ W

0.040 g $\text{BaSO}_4 = 2.79\%$ $\text{BaO} = 2.51\%$ Ba

0.1447 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6.7\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 5.01\%$ Na

0.2468 g Ag = 26.1% Ag = 1.93% O.

V.

1.213 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.201 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.2\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 5.36\%$ Na

0.323 g Ag = 26.63% Ag = 1.97% O.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältniß von:

W : Ba : Na : O annähernd wie

20 : 1 : 10 : 60.

Da die Bronze eine gelbrote Farbe hat, so wurde für die Natrium-bronze die PHILIPPSche Formel:

angenommen.

Dies führt zu der Formel:

Berechnet für	Gefunden:				
$\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$:	I.	II.	III.	IV.	V.
W = 73.2	73.43	73.52	73.38	74.42	—
Ba = 2.87	3.09	2.8	2.9	2.51	—
Na = 4.8	—	—	—	5.01	5.36
Ag = 27.13	—	—	—	26.1	26.63
O = 2.01	—	—	—	1.93	1.97

Bei dem Mischungsverhältniß 1 Mol. $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ und 3 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ erhält man nur eine geringe Menge der gelbroten Bronze, $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$. Eine gute Ausbeute erhält man durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ und 9 $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$. Hiernach berechnet sich: 3 g BaCO_3 , 8.24 g WO_3 , 33.72 g $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16$ aq. Die Masse ist leicht schmelzbar. Beim Elektrolysieren entsteht zuerst wieder die blaue Bronze, $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$. Als Stromquelle diente ein Akkumulator. Bei allen Natriumbaryumwolframbronzen zeigt das Ampèremeter starke Schwankungen, so daß es vielfach nicht möglich ist, genaue Ablesungen zu machen. Im Gegensatze hierzu treten bei den später zu beschreibenden Kaliumbaryumbronzen u. s. w. nur sehr geringe

Schwankungen in der Stromstärke auf. Nachdem nun während einiger Zeit die blaue Bronze entstanden ist, welche in einer graublauen Grundmasse sitzt, tritt wiederum dieselbe Erscheinung auf, wie bei dem Mischungsverhältnis $1\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ und $3\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$; das Ampèremeter sinkt bis 1.5—2 Ampère, und das Voltmeter steigt auf etwa 1.8 Volt. Die jetzt entstehende gelbrote Bronze bildet sich nur langsam, die Grundmasse, in der die Krystalle sitzen, ist fast weiß.

Ob nicht noch eine gelbe und eine purpurrote Natriumbaryumwolframbronze existiert, will ich dahingestellt sein lassen; es ist mir jedoch nicht gelungen, dieselben zu erhalten, wie später bei den Strontiumnatriumbronzen. Bei dem Mischungsverhältnis $1\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ und $12\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ befinden sich in der zuerst entstehenden blauen Bronze einige wenige purpurrote Krystalle, jedoch waren dieselben so fein, daß es nicht möglich war, diese purpurroten Krystalle mechanisch von der blauen Bronze zu trennen, auch war die Menge derselben nur gering. Hiernach halte ich die Existenz einer purpurroten Baryumnatriumbronze für wahrscheinlich, dieselbe steht dem Baryumgehalt nach jedenfalls zwischen der blauen und der gelbroten Bronze. Eine gelbe Baryumnatriumbronze habe ich überhaupt nicht erhalten.

Kaliumbaryumwolframbronze.

Es ist interessant, daß sich das Kalium auch bezüglich der Bildung von Doppelbronzen wesentlich anders verhält wie das Natrium. Alle von mir angestellten Versuche beweisen, daß es auch nur eine einzige Baryumkaliumbronze gibt; derselben kommt die Zusammensetzung $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + \text{BaW}_4\text{O}_{12}$ zu.

Diese Bronze erhält man in reichlicher Menge durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Molekül $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 9 Molekülen $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$. Hiernach berechnen sich 2 g BaCO_3 , 19.4 g K_2CO_3 und 81.3 g WO_3 . Als Stromquelle wurden zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 5 Amp. bei 1.5 Volt Elektrodenspannung.

Diese Bronze scheidet sich in schönen langen Nadeln ab; nachdem etwa $\frac{3}{4}$ der geschmolzenen Masse aus dem Tiegel heraus sind, entsteht keine Bronze mehr, selbst bei Anwendung eines stärkeren Stromes. Diese Erscheinung trat bei allen Versuchen, welche ich zur Darstellung von Kaliumbaryumbronzen machte, auf. Es ist

also genau wie vorher beim Natrium eine Änderung in der Zusammensetzung der Schmelze eingetreten, mit dem Unterschiede jedoch, daß beim Kalium keine Bronze mehr entsteht, während beim Natrium sich eine neue Bronze bildet. Man erhält die Kaliumbaryumbronze auch durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol. $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 2, 3 etc. Mol. $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$; doch ist bei Anwendung von wenig $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ das Gemenge schwer schmelzbar, die Menge der erhaltenen Bronze viel geringer und die Bronze selbst viel schwieriger zu reinigen. Das Reinigen der Kaliumbaryumbronze erfordert 8—10maliges Kochen mit Königswasser und darauffolgendes Behandeln mit konzentrierter Kalilauge.

Eigenschaften der Bronze, $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$.

Die Kaliumbaryumbronze ist bedeutend widerstandsfähiger gegen chemische Agentien wie die Natriumbaryumbronze. Die Krystalle derselben sind selbst nach stundenlangem Kochen mit Kalilauge kaum zerfallen. Unter Wasser zeigt die Bronze prachtvoll dunkelroten Glanz, nach dem Trocknen nimmt dieselbe eine matt dunkelviolette Farbe an. Die Bruchstellen der Krystalle zeigen eine blaue Farbe. Es wurden Krystalle von 20 mm Länge und 3—4 mm Stärke erhalten. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen dieselben als quadratische Säulen mit Endflächen, in der Längsrichtung gestreift. Durch ammoniakalische Silberlösung wird diese Bronze nicht zersetzt.

Resultate der Analysen.

I.

2.0 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.8253 g $\text{WO}_3 = 91.28\%$ $\text{WO}_3 = 72.38\%$ W

0.084 g $\text{BaSO}_4 = 2.71\%$ $\text{BaO} = 2.47\%$ Ba

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug = 1.34 %.

II.

2.7721 g Bronze lieferten mit Natriumkarbonat analysiert:

2.5342 g $\text{WO}_3 = 91.05\%$ $\text{WO}_3 = 72.13\%$ W

0.1125 g $\text{BaSO}_4 = 2.64\%$ $\text{BaO} = 2.38\%$ Ba.

III.

1.215 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.1135 g $\text{WO}_3 = 91.64\%$ $\text{WO}_3 = 72.68\%$ W

0.051 g $\text{BaSO}_4 = 2.73\%$ $\text{BaO} = 2.46\%$ Ba.

IV.

1.327 g Bronze lieferten mit Barythydrat analysiert:

1.207 g $\text{WO}_3 = 91\%$ $\text{WO}_3 = 72.1\%$ W

0.182 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 7.39\%$ $\text{K}_2\text{O} = 6.14\%$ K.

V.

2.0001 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

1.846 g $\text{WO}_3 = 92.3\%$ $\text{WO}_3 = 73.2\%$ W

0.34 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.44\%$ $\text{K}_2\text{O} = 7.11\%$ K.

Nach dem oxydierenden Glühen nahmen zu:

1.184 g Bronze um 0.0164 g = 1.39%

0.7073 g Bronze um 0.008 g = 1.13%

0.9344 g Bronze um 0.0132 g = 1.42%.

Aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Ba : K : O annähernd wie

24 : 1 : 10 : 70.

Dies führt zu der Formel:

Ber. für $\text{BaW}_4\text{O}_{12}$ + $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$:	I.	II.	III.	Gefunden:		VI.	VII.	VIII.
W = 72.45	72.38	72.13	72.68	72.1	73.2	—	—	—
Ba = 2.25	2.47	2.38	2.46	—	—	—	—	—
K = 6.4	—	—	—	6.14	7.11	—	—	—
O = 1.5	1.34	—	—	—	—	1.39	1.13	1.42

Natriumstrontiumwolframbronzen.

Im Anschluß an die Baryumbronzen wurde nun versucht, Strontiumbronzen darzustellen. Im allgemeinen treten hierbei dieselben Erscheinungen auf wie früher beim Baryum. Wie beim Baryum so sind auch beim Strontium bei einem hohen Gehalt der Schmelze an Strontium die Bronzen unrein und die Ausbeute ist eine geringe; dagegen sind die bei einem Überschufs von Natrium entstehenden Bronzen sehr rein, auch gelingt es mit Leichtigkeit, die verschiedenen Bronzen von einander getrennt zu erhalten.

Die Bronze $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{15}$ entsteht beim Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Molekül $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit

1—2—3 Molekülen des Salzes $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$. Nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, scheint mir das Mischungsverhältnis 1 Molekül $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 5 $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ das günstigste zu sein. Hier- nach berechnet sich: 1.5 g SrCO_3 , 55.1 g WO_3 und 9.45 g Na_2CO_3 . Die Mischung ist leicht schmelzbar; als Stromquelle wurden zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 8 Amp., die Elektrodenspannung etwa 2 Volt.

Die Entwicklung ist im Gegensatz zu den Baryumnatrium- bronzen eine sehr ruhige, das Ampèremeter zeigt nur ganz geringe Schwankungen. Die Bronze setzt sich in schönen langen Strahlen, ähnlich wie die Kaliumbaryumbronze, ab; die Grundmasse, in welcher die Krystalle sitzen, ist blau gefärbt. Die Krystalle werden zunächst mit siedendem Wasser und Salzsäure behandelt, darauf einmal mit verdünnter Kalilauge gekocht; sollte dann die Bronze noch nicht ganz rein sein, so kocht man zweckmässig mit einer Lösung von Natriumkarbonat, weil die Bronze durch Kalilauge stark angegriffen wird und die sehr schönen und grossen Krystalle dann zu einem krystallischen Pulver zerfallen.

Eigenschaften der Bronze, $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$.

Die Bronze bildet unter Wasser grosse prachtvoll violette Kry- stalle, schon nach einmaligem Kochen mit Wasser sind dieselben deutlich sichtbar. In trockenem Zustande nimmt die Bronze pracht- voll metallblauen Glanz an, wie die Farbe des angelaufenen Stahls. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls blau. Im Gegensatz zu den bisherigen Bronzen zeigt diese Strontiumnatriumbronze eine voll- kommen einheitliche blaue Farbe, die einzelnen Flächen zeigen immer den blauen Glanz. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit geraden Endflächen, welche in der Längsrichtung gestreift sind. Die grössten erhaltenen Krystalle hatten eine Länge von ca. 10 mm und 1—2 mm Stärke. Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze nur unvollkommen zersetzt.

Resultate der Analysen.

I.

1.109 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.05 g $\text{WO}_3 = 94.71\%$ $\text{WO}_3 = 75.11\%$ W

0.031 g $\text{SrSO}_4 = 1.56\%$ $\text{SrO} = 1.32 = 1.32\%$ Sr

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug $= 1.29\%$.

II.

1.0995 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 1.0355 g $\text{WO}_3 = 94.2\%$ $\text{WO}_3 = 74.71\%$ W
 0.0284 g $\text{SrSO}_4 = 1.46\%$ $\text{SrO} = 1.23\%$ Sr
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug $= 1.32\%$.

III.

1.4784 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 1.3946 g $\text{WO}_3 = 94.32\%$ $\text{WO}_3 = 74.81\%$ W
 0.0355 g $\text{SrSO}_4 = 1.4\%$ $\text{SrO} = 1.2\%$ Sr
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug $= 1.26\%$.

IV.

0.736 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 0.695 g $\text{WO}_3 = 94.43\%$ $\text{WO}_3 = 74.89\%$ W
 0.0179 g $\text{SrSO}_4 = 1.45\%$ $\text{SrO} = 1.25\%$ Sr.

V.

1.2485 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:
 1.18 g $\text{WO}_3 = 94.89\%$ $\text{WO}_3 = 75.25\%$ W
 0.0965 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3.38\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 3.0\%$ Na.

VI.

2.00 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:
 1.8987 g $\text{WO}_3 = 94.93\%$ $\text{WO}_3 = 75.29\%$ W
 0.218 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.76\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 3.55\%$ Na.

VII.

0.735 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:
 0.7018 g $\text{WO}_3 = 95.48\%$ $\text{WO}_3 = 75.73\%$ W
 0.0795 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.71\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 3.50\%$ Na.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Sr : Na : O annähernd wie
 30 : 1 : 10 : 92.

Da die Bronze eine blaue Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel: $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ angenommen. Dies führt zu der Formel:

Berechnet für	Gefunden:						
$\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VI.
W = 75.7	75.11	74.71	74.81	74.89	75.25	75.29	75.73
Sr = 1.22	1.32	1.23	1.20	1.25	—	—	—
Na = 3.26	—	—	—	—	3.0	3.55	3.50
O = 1.36	1.29	1.32	1.28	1.34	—	—	—

2. $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$.

Diese Bronze erhält man in ganz geringer Menge bei der Darstellung der Bronze $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ gegen Ende des Versuches. In reichlicher Menge erhält man diese Bronze durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol. $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 9 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$. Hiernach berechnet sich: 1.5 g SrCO_3 , 80.1 g WO_3 und 14.45 g Na_2CO_3 . Als Stromquelle dienten zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Bei dem Elektrolysieren dieser Schmelze erhält man zuerst in ganz geringer Menge die blaue Strontiumnatriumbronze, welche in einer graublau gefärbten Grundmasse sitzt. Nach kurzer Zeit entsteht die purpurrote Bronze $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$; aus der weißen Grundmasse sieht man die Krystalle durchschimmern. Da sich nun zeigte, daß nach einiger Zeit neben dieser roten Bronze noch eine gelbrote Bronze entsteht, so wurden die Krystalle nach jedesmaligem Herausnehmen aus der Schmelze unter Kalilauge gebracht, wobei man die Farbe besser unterscheiden kann.

Gegen Schluß der Elektrolyse entsteht auch noch eine rein gelbe Bronze und zwar erkennt man an der ganz bedeutend sinkenden Stromstärke das Entstehen der gelben Bronze. Bei dem letzten Herausnehmen der gelbroten Bronze betrug die Stromstärke 8 Amp. und 1.7 bis 1.8 Volt, als der Draht wieder eingetaucht wurde, war die Stromstärke nur noch 5 Amp., dagegen die Elektrodenspannung auf 2 Volt gestiegen. Die Schmelze, aus der die gelbe Bronze entsteht, hat also einen bedeutend höheren Widerstand als die Schmelze, aus welcher die anderen drei Bronzen entstehen. Die gelbe Bronze ist fast rein, es genügt daher ein einmaliges Kochen mit Salzsäure und Kalilauge, um die Bronze von der anhaftenden Schmelze zu befreien und sie rein zu erhalten. Fast ebenso leicht lassen sich die purpurrote und gelbrote Bronze reinigen. Die Analyse der purpurroten Bronze zeigte, daß ihr die Zusammensetzung: $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ zukommt. Bei der gelbroten und gelben Bronze sinkt jedoch der Strontiumgehalt so sehr, daß dieselben nicht als Strontiumnatriumbronzen zu betrachten sind, sondern Strontium als Verunreinigung oder als mechanisch eingeschlossen angenommen werden muß.

Eigenschaften der Bronze, $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$.

Nach dem Kochen mit Kalilauge nimmt die Bronze eine gelbrote Farbe an, so daß sie von der gelbroten Bronze nicht zu unter-

scheiden ist; bei dem Trocknen geht diese gelbrote Farbe allmählich in purpurrot über. Die rote Farbe ist verschieden von der der Natriumbronze, es ist nicht purpurrot, sondern ein viel dunkleres karminrot; aus diesem Grunde muß die Bronze trotz des geringen Strontiumgehaltes als Strontiumnatriumbronze angesehen werden. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls schön karminrot gefärbt. Der Glanz der Bronze ändert sich getrocknet oder unter Wasser nur wenig. Durch Barythydrat wird die Bronze nicht zersetzt. Die erhaltenen Krystalle waren nicht so groß wie die der blauen Bronze. Die größten derselben hatten ca. 5 mm Länge und 1—2 mm Stärke. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen die Krystalle als reguläre Säulen mit Endflächen, welche in der Längsrichtung gestreift sind. Durch oxydierendes Glühen läßt sich der Sauerstoff nur ungenau bestimmen.

Resultate der Analysen.

I.

0.65 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.61 g $\text{WO}_3 = 93.84\%$ $\text{WO}_3 = 74.42\%$ W

0.0132 g $\text{SrSO}_4 = 0.95\%$ $\text{SrO} = 0.8\%$ Sr

0.1273 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8.49\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 6.3\%$ Na

0.1899 g Ag = 29.06% Ag = 2.15% O.

II.

1.963 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

1.839 g $\text{WO}_3 = 93.71\%$ $\text{WO}_3 = 74.32\%$ W

0.0396 g $\text{SrSO}_4 = 1.09\%$ $\text{SrO} = 0.92\%$ Sr

0.3412 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.62\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 5.65\%$ Na

0.5798 g Ag = 29.54% Ag = 2.18% O.

III.

1.0 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.9273 g $\text{WO}_3 = 92.73\%$ $\text{WO}_3 = 73.54\%$ W

0.0201 g $\text{SrSO}_4 = 1.13\%$ $\text{SrO} = 0.96\%$ Sr

0.1789 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.78\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 5.79\%$ Na

0.289 g Ag = 28.93% Ag = 2.14% O.

IV.

1.041 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.9729 g $\text{WO}_3 = 93.46\%$ $\text{WO}_3 = 74.12\%$ W

0.0183 g $\text{SrSO}_4 = 0.99\%$ $\text{SrO} = 0.84\%$ Sr

0.3197 g Ag = 30.52% Ag = 2.26% O.

V.

0.9234 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.8683 g $\text{WO}_3 = 94.03\%$ $\text{WO}_3 = 74.57\%$ W

0.0161 g $\text{SrSO}_4 = 0.98\%$ $\text{SrO} = 0.83\%$ Sr.

VI.

2.124 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.9998 g $\text{WO}_3 = 94.15\%$ $\text{WO}_3 = 74.67\%$ W

0.0319 g $\text{SrSO}_4 = 0.85\%$ $\text{SrO} = 0.72\%$ Sr.

Aus den durch die Analysen gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Sr : Na : O annähernd wie

40 : 1 : 25 : 120.

Da die Bronze eine rote Farbe hat, so wurde für die Natrium-bronze die PHILIPPSche Formel:

angenommen.

Dies führt zu der Formel:

Berechnet für $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$:	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
W = 74.20	74.42	74.32	73.54	74.12	74.57	74.67
Sr = 0.87	0.80	0.92	0.96	0.84	0.83	0.72
Na = 5.56	6.3	5.65	5.79	—	—	—
Ag = 28.22	29.06	29.54	28.93	30.52	—	—
O = 2.09	2.15	2.18	2.14	2.26	—	—

In der gelbroten und gelben Bronze sinkt, wie schon vorher erwähnt, der Strontiumgehalt so sehr, daß dieselben nur als Natriumbronzen zu betrachten sind, besonders da sie sich auch äußerlich weder in Farbe oder Form von denselben unterscheiden.

Kaliumstrontiumwolframbronzen.

Wie vorher beim Kalium-Baryum, so erhielt sich auch beim Kalium-Strontium nur eine einzige Doppelbronze, trotz sehr variierter Versuchsbedingungen; derselben kommt die Formel $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ zu, welche Formel vollkommen analog $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ ist. Es muß darauf geachtet werden, möglichst reines Kaliumkarbonat bei der Herstellung der Bronze zu verwenden, denn enthält dasselbe Natrium, so entsteht neben der Kaliumstrontium-bronze je nach der Menge des vorhandenen Natriums eine der

Natriumstrontiumbronzen, welche nur sehr schwer voneinander zu trennen sind. Diese Erscheinung habe ich nur beim Strontium beobachtet.

Diese Bronze erhält man in schönen langen Nadeln und in ziemlicher Menge durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol. $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ und 3 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$. Hiernach berechnen sich: 3 g SrCO_3 , 9 g K_2CO_3 , 47.01 WO_3 . Nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, scheint mir das Verhältnis 1 $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 5 $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ das günstigste zu sein, woraus sich 3 g SrCO_3 , 15 g K_2CO_3 und 71.01 g WO_3 berechnen. Das Gemisch ist leicht schmelzbar. Als Stromquelle wurden zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 3.2 Volt.

Die Entwicklung ist eine sehr ruhige; die Bronze setzt sich ziemlich rasch und in langen Strahlen ab, welche indessen nicht die Größe der Kaliumbaryumbronze erreichen. Nachdem etwa die Hälfte der Schmelze aus dem Tiegel heraus ist, entsteht genau wie bei der Kaliumbaryumbronze auch hier keine Bronze mehr. Es dürfte das ein Beweis dafür sein, daß jedenfalls keine Kaliumbronze mit einem höheren Gehalt an Kalium existiert, als der Formel $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ entspricht. Aber auch bei Anwendung viel saurer Schmelzen entsteht immer nur diese eine Bronze. Die Kaliumstrontiumbronze läßt sich nur sehr schwer reinigen, selbst nach stundenlangem abwechselnden Kochen mit Königswasser und Kalilauge enthält die Bronze immer noch fremde Beimengungen. Zur Analyse wurden daher einzelne besonders reine Krystalle ausgesucht.

Eigenschaften der Bronze, $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$.

Wie die Baryumkalium-, so ist auch die Strontiumkaliumbronze bedeutend widerstandsfähiger gegen chemische Agentien wie die Natriumdoppelbronzen. Unter Wasser zeigt die Bronze prachtvoll dunkelroten Glanz, nach dem Trocknen nimmt dieselbe eine mattrote Farbe an. Die Bronze unterscheidet sich äußerlich nur wenig von der Baryumkaliumbronze, die Farbe ist etwas heller rot. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls dunkelrot. Die größten erhaltenen Krystalle waren ca. 6 mm lang bei 2—3 mm Stärke. Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze nicht zersetzt. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit graden Endflächen, in der Längsrichtung gestreift.

Resultate der Analysen.

I.

1.096 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 1.0151 g $\text{WO}_3 = 92.62\%$ $\text{WO}_3 = 73.46\%$ W
 0.031 g $\text{SrSO}_4 = 1.6\%$ $\text{SrO} = 1.35\%$ Sr
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.48 %.

II.

1.0595 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 0.9798 g $\text{WO}_3 = 92.47\%$ $\text{WO}_3 = 73.35\%$ W.
 0.0295 g $\text{SrSO}_4 = 1.56\%$ $\text{SrO} = 1.32\%$ Sr
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.53 %.

III.

1.472 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:
 1.3612 g $\text{WO}_3 = 93.5\%$ $\text{WO}_3 = 73.56\%$ W
 0.0441 g $\text{SrSO}_4 = 1.68\%$ $\text{SrO} = 1.42\%$ Sr
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.57 %.

IV.

2.371 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:
 2.2026 g $\text{WO}_3 = 92.9\%$ $\text{WO}_3 = 73.67\%$ W
 0.36 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.2\%$ $\text{K}_2\text{O} = 6.8\%$ K.

V.

0.86 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:
 0.797 g $\text{WO}_3 = 92.69\%$ $\text{WO}_3 = 73.51\%$ W
 0.131 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.23\%$ $\text{K}_2\text{O} = 6.83\%$ K.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von:

$$\text{W} : \text{Sr} : \text{K} : \text{O} \text{ annähernd wie} \\ 24 : 1 : 10 : 72.$$

Dies führt zu der Formel:

Berechnet für	Gefunden:				
$\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$:	I.	II.	III.	IV.	V.
W = 73.05	73.46	73.35	73.36	73.67	73.51
Sr = 1.43	1.35	1.32	1.42	—	—
K = 6.45	—	—	—	6.8	6.83
O = 1.59	1.48	1.53	1.57	—	—

Natriumcalciumwolframbronzen.

Bei der Darstellung der Natriumcalciumbronzen treten genau dieselben Erscheinungen auf wie beim Baryum und Strontium. Aus

ein und derselben Schmelze habe ich beim Baryum zwei, beim Strontium vier und beim Calcium drei Bronzen erhalten. In der als drittes Produkt entstehenden mehr roten als gelbroten Calciumnatriumbronze fand ich nur 0.12 % Ca, was der Formel $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 20\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ entsprechen würde; doch habe ich keine weiteren Analysen gemacht, und ist dieselbe wohl als Natriumbronze zu betrachten. Die Bronze $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ erhält man durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol. $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 3 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$; hiernach berechnen sich: 2 g CaCO_3 , 6.06 g Na_2CO_3 und 41.42 g WO_3 . Die Mischung ist leicht schmelzbar, als Stromquelle wurden drei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 3.6 Volt.

Die Bronze setzt sich schnell und in großen, schönen Nadeln ab; die Grundmasse, in welcher die Krystalle sitzen, ist blau gefärbt. Während der Entwicklung zeigen Ampère- und Voltmeter nur geringe Schwankungen. Die Krystalle werden zunächst mit siedendem Wasser und mit Salzsäure behandelt, darauf zweckmäßig mehrere Male mit verdünntem Natriumkarbonat gekocht, weil die Bronze von Kalilauge stark angegriffen wird und die Krystalle zerfallen.

Eigenschaften der Bronze, $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$.

Unter Wasser bildet diese Bronze schön violettblaue Krystalle, getrocknet nimmt dieselbe blauen Glanz an; das Pulver der Bronze ist ebenfalls schön blau gefärbt. Wie die Bronze $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ so zeigt auch die analoge Bronze $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ eine vollkommen einheitliche Farbe, die einzelnen Flächen der Krystalle zeigen immer blauen Glanz. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit graden Endflächen, in den der Längsrichtung gestreift. Durch ammoniakalische Silberlösung wird diese Bronze nur unvollkommen zersetzt.

Resultate der Analysen.

I.

1.166 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.122 g $\text{WO}_3 = 96.23\%$ $\text{WO}_3 = 76.32\%$ W

0.0104 g $\text{CaO} = 0.9\%$ $\text{CaO} = 0.64\%$ Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.32 %.

II.

0.835 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.8009 g $\text{WO}_3 = 95.91\%$ $\text{WO}_3 = 76.07\%$ W

0.0078 g $\text{CaO} = 0.93\%$ $\text{CaO} = 0.66\%$ Ca

Die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.35% .

III.

1.5637 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.4042 g $\text{WO}_3 = 96.19\%$ $\text{WO}_3 = 76.29\%$ W

0.0151 g $\text{CaO} = 0.96\%$ $\text{CaO} = 0.69\%$ Ca

Die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.31% .

IV.

2.164 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

2.0868 g $\text{WO}_3 = 96.43\%$ $\text{WO}_3 = 76.49\%$ W

0.23 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 5.27\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 3.91\%$ Na.

V.

1.876 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

0.207 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.81\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 3.57\%$ Na.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Ca : Na : O annähernd wie

24 : 1 : 9 : 73.

Wegen der blauen Farbe wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ angenommen.

Dies führt zu der Formel

Berechnet für	Gefunden:				
$\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$:	I.	II.	III.	IV.	V.
W = 76.24	76.32	76.07	76.29	76.49	—
Ca = 0.56	0.64	0.66	0.69	—	—
Na = 3.29	—	—	—	3.91	3.57
O = 1.37	1.32	1.35	1.31	—	—

In geringer Menge wird diese Bronze bei der Darstellung der vorher beschriebenen gegen Ende des Versuches erhalten. In größerer Menge gewinnt man diese Bronze durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol. $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 6 Mol. $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$;

¹ Aus den analytischen Ergebnissen ließe sich übrigens eben so gut auch die Formel: $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 4\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ ableiten.

hiernach berechnen sich: 2 g CaCO_3 , 12.12 g Na_2CO_3 und 72.02 g WO_3 . Als Stromquelle dienten drei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 4.5 Volt.

Diese purpurrote Bronze $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ entsteht nur sehr langsam; die Krystalle derselben sieht man deutlich aus der graublauen Grundmasse durchschimmern. Nachdem nun während einiger Zeit diese purpurrote Bronze abgeschieden worden ist, entsteht eine rote Natriumbronze;¹ zur besseren Unterscheidung wurden nach jedesmaligem Herausnehmen aus der Schmelze die Krystalle unter Kalilauge gebracht. Eine gelbe Bronze habe ich bei der Herstellung der Natriumcalciumdoppelbronzen nicht erhalten.

Eigenschaften der Bronze, $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$.

Nach dem Kochen mit Kalilauge nimmt die Bronze eine gelbrote Farbe an; während des Trocknens geht diese Farbe in purpurrot über. Unter Wasser oder getrocknet ändert sich die Farbe der Bronze nur sehr wenig. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls schön purpurrot gefärbt. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle teils würfel-, teils säulenförmig. Von Barythydrat wird die Bronze kaum oberflächlich angegriffen, dagegen durch ammoniakalische Silberlösung leicht zersetzt. Die größten erhaltenen Krystalle hatten ca. 2 mm Stärke und 5 mm Länge.

Resultate der Analysen.

I.

1.288 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

1.2203 g $\text{WO}_3 = 94.76\%$ $\text{WO}_3 = 75.15\%$ W

0.008 g $\text{CaO} = 0.62\%$ $\text{CaO} = 0.44\%$ Ca

0.243 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8.22\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 6.1\%$ Na

0.3648 g Ag = 29.14% Ag = 2.15% O.

II.

1.601 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

1.508 g $\text{WO}_3 = 94.21\%$ $\text{WO}_3 = 74.71\%$ W

0.0101 g $\text{CaO} = 0.63\%$ $\text{CaO} = 0.45\%$ Ca

0.2945 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8.03\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 5.96\%$ Na

0.4631 g Ag = 28.97% Ag = 2.14% O.

III.

2.4615 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

2.3294 g $\text{WO}_3 = 94.63\%$ $\text{WO}_3 = 75.05\%$ W

0.0163 g $\text{CaO} = 0.66\%$ $\text{CaO} = 0.47\%$ Ca.

¹ Vergl. S. 146.

IV.

1.323 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.26 g $\text{WO}_3 = 94.9\%$ $\text{WO}_3 = 75.26\%$ W

0.0092 g $\text{CaO} = 0.69\%$ $\text{CaO} = 0.49\%$ Ca.

Aus den durch die Analysen gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Ca : Na : O annähernd wie

35 : 1 : 22 : 103.

Da die Bronze eine purpurrote Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel

angenommen.

Dies führt zu der Formel:

Berechnet für $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
W = 75.0	75.15	74.71	75.05	75.26
Ca = 0.48	0.44	0.45	0.47	0.49
Na = 5.49	6.1	5.96	—	—
Ag = 28.32	29.14	28.97	—	—
O = 2.10	2.15	2.14	—	—

Kaliumcalciumwolframbronze.

Wie beim Baryum und Strontium, so erhielt ich auch beim Calcium nur eine einzige Doppelbronze, trotz sehr variiertter Versuchsbedingungen. Dasselbe kommt die Formel

$\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ zu,
vollkommen analog mit $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$
 $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}.$

Diese Bronze erhält man in hübschen, nadelförmigen Krystallen durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 6 Mol. $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ mit 1 Mol. $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$. Als Stromquelle dienten drei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 5 Volt.

Während sich die übrigen Kaliumdoppelbronzen rasch in langen Strahlen absetzen, scheidet sich die Kaliumcalciumbronze nur lang-

sam aus. Man biegt den eintauchenden Draht zweckmäfsig spiralförmig um, weil diese Bronze beim Herausnehmen aus der Schmelze sehr leicht abfällt. Auch bei dieser Schmelze entsteht, nachdem etwa die Hälfte der geschmolzenen Masse aus dem Tiegel heraus, ist, keine Bronze mehr. Ich habe in diesen Rest der Schmelze ca. 4 Stunden lang den Strom eingeleitet, ohne auch nur die geringste Spur von Bronze erhalten zu haben; die Schmelze wurde nun ausgegossen und zerschlagen, aber auch jetzt war nichts von Bronze zu entdecken. Nach all diesem halte ich es mindestens für sehr unwahrscheinlich, dafs mehr als eine einzige Kaliumdoppelbronze mit den Erdmetallen existiert. Die Kaliumcalciumbronze läfst sich leichter reinigen wie die übrigen Kaliumbronzen, ist aber sonst gegen chemische Agentien ebenso widerstandsfähig wie die übrigen Kaliumbronzen.

Eigenschaften der Bronze, $\text{CaW}_4\text{O}_{13} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$.

Unter Wasser zeigt die Bronze prachtvoll roten Glanz, welchen sie auch nach dem Trocknen nur in geringem Mafse verliert, wenigstens zeigt sie viel helleren Glanz als die beiden anderen Doppelbronzen. Die Bronze bildet feine Nadeln von ca. 4 mm Länge und 1 mm Stärke. Das Pulver der Bronze hat eine glänzend rote Farbe. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle als reguläre Säulen mit Endflächen, in der Längsrichtung gestreift. Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze nur schwer zersetzt.

Resultate der Analysen.

I.

1.1655 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.0852 g $\text{WO}_3 = 93.1\%$ $\text{WO}_3 = 73.84\%$ W

0.0106 g $\text{CaO} = 0.91\%$ $\text{CaO} = 0.65\%$ Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.49 %.

II.

0.934 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.8721 g $\text{WO}_3 = 93.26\%$ $\text{WO}_3 = 73.96\%$ W

0.0087 g $\text{CaO} = 0.93\%$ $\text{CaO} = 0.66\%$ Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.53 %.

III.

1.3965 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

1.3087 g $\text{WO}_3 = 93.71\%$ $\text{WO}_3 = 74.32\%$ W

0.218 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.36\%$ $\text{K}_2\text{O} = 6.94\%$ K.

IV.

2.283 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

3.1444 g $\text{WO}_3 = 93.93\%$ $\text{WO}_3 = 74.51\%$ W

0.363 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.6\%$ $\text{K}_2\text{O} = 7.13\%$ K.

Aus den durch die Analysen gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Ca : K : O annähernd wie
25 : 1 : 11 : 70.

Dies führt zu der Formel:

Berechnet für	Gefunden:			
$\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$:	I.	II.	III.	IV.
W = 73.7	73.84	73.96	74.32	74.51
Ca = 0.66	0.65	0.66	—	—
K = 6.46	—	—	6.94	7.13
O = 1.59	1.49	1.53	—	—

Zusammenstellung der Ergebnisse.

A. Es existieren mehrere Doppelbronzen des Natriums mit den einzelnen Erdmetallen; dargestellt und untersucht wurden folgende Verbindungen:

1. $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$
2. $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$
3. $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$
4. $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$
5. $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$
6. $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$.

B. Das Kalium bildet mit je einem der Erdmetalle nur eine einzige Doppelbronze, deren vollkommen analoge Zusammensetzung durch die nachfolgenden Formeln ausgedrückt wird:

1. $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$
2. $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$
3. $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$.

Elektrochem. Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule in Charlottenburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1903.