Ueber Vanadinwolframsäure ; von Dr. *Arthur Rosenheim*.

(Eingelaufen den 20. December 1888.)

Unter der Bezeichnung „*Complexe anorganische Säuren*“ faßte zuerst W. Gibbs¹⁾ die zahlreichen Verbindungen zusammen, welche durch die Einwirkung säurebildender Oxyde von der Form R_2O_5 , R_2O_3 , RO_3 , RO_2 und ihrer Salze oder Hydrate auf einander entstehen.

Schon Berzelius zählt in seinem Lehrbuche eine ganze Reihe solcher Körper auf und betrachtet sie als gewöhnliche Salze, in denen das eine saure Oxyd die Rolle der Basis spielt. So nennt er z. B. Verbindungen der Oxyde des Arsens und des Vanadins „arseniksaures Vanadinoxyd“, „arseniksäure Vanadinsäure“, ferner Verbindungen der Phosphorsäure „phosphorsaure Vanadinsäure“, „phosphorsaures Molybdänoxid“, „phosphorsaure Molybdänsäure“.

Unter diesen Körpern lenkte zunächst die *Phosphormolybdänsäure* die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich; besonders nachdem man in ihr ein Mittel zur Phosphorsäurebestimmung gefunden hatte, wurde sie der Gegenstand eingehendster Untersuchungen, mit denen sich Gmelin²⁾, Svanberg³⁾ und Struve, Sonnenschein⁴⁾, Seligsohn⁵⁾, Nutzinger⁶⁾, Spieß⁷⁾, Eggertz⁸⁾, Lipowitz⁹⁾, Debray¹⁰⁾,

¹⁾ Am. Chem. J. **2**, 217, 281. Proc. of the Am. Acad. **15**, 1; **16**, 109.

²⁾ Journ. pr. Chem. **67**, 408.

³⁾ Dasselbst **44**, 299.

⁴⁾ Dasselbst **53**, 339.

⁵⁾ Dasselbst **67**, 470.

⁶⁾ Viertj. f. pr. Pharm. **4**, 549.

⁷⁾ Dasselbst **9**, 257.

⁸⁾ Journ. pr. Chem. **79**, 496.

⁹⁾ Pogg. Ann. **109**, 135.

¹⁰⁾ Comp. rend. **66**, 702.

Rammelsberg¹⁾, Finkener²⁾, Gibbs³⁾ beschäftigten.

In den *Phosphorwolframsäuren* entdeckte Scheibler⁴⁾ 1869 ein gutes Abscheidungsmittel für organische Basen; es wurden diese Verbindungen alsbald von ihm selbst⁵⁾ sowie von Gibbs⁶⁾, Sprenger⁷⁾, und neuerdings von Kehrman⁸⁾ studirt.

Die *Kieselwolframsäuren* waren bereits 1864 der Gegenstand der klassischen Untersuchungen von Marignac⁹⁾ geworden.

Im Anschlusse daran behandelte D. Klein¹⁰⁾ sowie F. Mauro¹¹⁾ die *Borwolframsäuren* und *Bormolybdänsäuren*, Parmentier¹²⁾ die *Kieselmolybdänsäuren*.

Ferner wurden dargestellt die *Arsenwolframsäuren* von Gibbs¹³⁾, Fremery¹⁴⁾, Lefort¹⁵⁾; die *Titanwolframsäure* von Lecarme¹⁶⁾, die *Arsenmolybdänsäuren* von Debray¹⁷⁾, Pufahl¹⁸⁾, Seyberth¹⁹⁾, Gibbs²⁰⁾

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1877, 573.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1638.

³⁾ Am. Chem. J. **3**, 317.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 292.

⁵⁾ Dasselbst **5**, 801.

⁶⁾ Am. Chem. J. **3**, 14; **3**, 402.

⁷⁾ Journ. pr. Chem. (2) **22**, 418.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1805.

⁹⁾ Ann. chim. phys. (3) **69**, 5; (4) **3**, 5.

¹⁰⁾ Comp. rend. **91**, 415, 474, 495. **93**, 492.

¹¹⁾ Bull. soc. chim. (2) **33**, 564.

¹²⁾ Comp. rend. **92**, 1234; **94**, 213.

¹³⁾ Am. Chem. J. **2**, 217.

¹⁴⁾ Inaug.-Dissert. Freiburg 1884.

¹⁵⁾ Comp. rend. **92**, 1461.

¹⁶⁾ Bull. soc. chim. (2) **36**, 17.

¹⁷⁾ Comp. rend. **78**, 1408.

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 217.

¹⁹⁾ Dasselbst **7**, 391.

²⁰⁾ Am. Chem. J. **3**.

und die *Arsenvanadinsäuren* von *Fernandez* *), *Gibbs* **).

Endlich hat *Gibbs* ***) bei seinen umfassenden bis in die neueste Zeit fortdauernden Arbeiten über dieses Gebiet aufser den bisher genannten Körpern noch eine grofse Anzahl von Verbindungen hergestellt, indem er Vanadinsäure, Phosphorsäure Wolframsäure, Antimonsäure, antimonige Säure, Arsensäure, arsenige Säure, Molybdänsäure und sogar Platinoxidhydrat in verschiedenen Formen auf einander einwirken liefs, Verbindungen, die seinen Angaben nach bisweilen drei bis vier verschiedene Säureradiale enthalten sollen †).

Betrachtet man die Bildungsweise der complexen Salze, so ergibt sich eine fast vollständige Analogie mit der Bildungsweise der gewöhnlichen sauren Salze der säurebildenden Metalloxyde. Während z. B. saure Wolframate durch die Einwirkung von Salzsäure oder Salpetersäure auf neutrale oder saure Wolframate gebildet werden, entstehen durch ganz analoge Behandlung mit Phosphorsäure oder Arsensäure complexe phosphorwolframsaure bzw. arsenwolframsaure Salze. Es mufs deshalb fruchtbar erscheinen die Untersuchungen der complexen Salze derart anzustellen, dafs man methodisch die Einwirkung einer bekannten, wohl untersuchten Säure auf die verschiedenen Sättigungsstufen der Salze einer anderen Säure studirt und alsdann die Beziehungen der so erhaltenen Körper zu den Muttersubstanzen betrachtet.

Untersuchungen in diesem Sinne anzubahnen und durch

*) Inaug.-Dissert. Halle 1886.

) Am. Chem. J. **7, 118.

***) Dasselbst **2** bis **9** und Proc. of the Am. Ac. **15** bis **17**; **18**; **21**.

†) Nach Beendigung vorliegender Untersuchungen erschienen noch Abhandlungen von *Pufahl*, über Arsenmolybdänsäuren. Inaug. Dissert. Leipzig 1888 und von *Brandhorst* und *Kraut*, diese Annalen **249**, 373. — Theoretische Betrachtungen über die Constitution der complexen Säuren brachte *D. Klein*, Bull. soc. chim. (2) **36**, 547.

dieselben zu Anhaltspunkten für die Entscheidung der Frage zu gelangen : Hat man es in derartigen Verbindungen mit Doppelsalzen oder Salzen einer neuen complexen Säure zu thun? — war das Ziel vorliegender Arbeit, und zwar wurde die Vanadinwolframsäure hauptsächlich deswegen als Object genommen, weil sowohl die Vanadinsäure und ihre Salze wie auch die Wolframate in zahlreichen bedeutenden Arbeiten bereits eingehend studirt sind.

Bei der Prüfung der für vorliegende Untersuchungen in Betracht kommenden analytischen Methoden zur Trennung der Vanadinsäure von Wolframsäure bezw. zur Bestimmung beider Körper neben einander ergab sich, daß gerade die von Gibbs in seinen Arbeiten über Vanadinwolframsäure hauptsächlich empfohlenen Verfahren durchaus unzuverlässige Resultate liefern *).

Die Trennung von Vanadinsäure und Wolframsäure durch Chlorammoniumlösung, beruhend auf der Schwerlöslichkeit des Ammoniummetavanadates, war keine vollständige; die Titration von Vanadinsäure neben Wolframsäure durch Destillation mit Salzsäure erwies sich als unanwendbar, da Vanadinsäure durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren keineswegs, wie es diese Methode verlangen würde, zu Vanadyl reducirt wird, sondern stets nur ein intermediäres unbeständiges Oxyd sich bildet.

Dagegen ergab die Titration der Vanadinsäure durch Kaliumpermanganat befriedigende Resultate.

Um Vanadinsäure bei Anwesenheit von wolframsauren Salzen in üblicher Weise in saurer Lösung reduciren und dann durch Permanganat titriren zu können, gibt Gibbs eine Modification an, die darin besteht, daß die Lösung der Salze statt mit Schwefelsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und

*) Betreffs der analytischen Daten verweise ich auf meine Inaug.-Dissert. „Ueber Vanadinwolframsäure“. Berlin 1888.

Phosphorsäure stark angesäuert wird. Der Phosphorsäurezusatz verhindert das Ausfallen der Wolframsäure dadurch, daß sich eine Phosphorwolframsäure, eine sehr beständige, sowohl durch Oxydationsmittel wie durch Reductionsmittel schwer angreifbare Verbindung bildet.

Die Vanadinsäure dagegen bleibt völlig unverändert in der Lösung und kann ebenso wie in Lösungen reiner vanadinsaurer Salze titirt werden.

Gibbs giebt selber an, daß diese Methode nicht überall anwendbar sei, da Vanadyl in Gegenwart von Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure nicht immer oder wenigstens nur sehr schwer oxydirt werde.

Bei der Untersuchung dieser Methode kam es also darauf an, falls ihre Genauigkeit sich erweisen sollte, sie vor allem auch auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen.

Wirkte auf eine heiße, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von $3\text{Na}_2\text{O}$, 7WO_3 Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure ein, so wurde die beim Schwefelsäurezusatz ausgefallene Wolframsäure alsbald unter intensiver Blaufärbung bedeutend reducirt.

Wurde die Lösung mit einer Mischung von Phosphorsäure und Schwefelsäure zu gleichen Theilen statt mit reiner Schwefelsäure angesäuert, so fiel keine Wolframsäure aus, und es war selbst nach mehrstündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure keine irgendwie erhebliche Reduction zu constatiren.

Die maßanalytische Methode, die in schwefelsaurer Lösung durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff reducirte Vanadinsäure durch Permanganat zu titiren, bedurfte hier keiner Untersuchung. Ihre Genauigkeit ist schon von Czudnowicz *), von Roscoe **), Manasse ***) nachgewiesen.

*) Pogg. Ann. **120**, 37.

**) Diese Annalen Suppl. VI, 96.

***) Inaug.-Dissert. Berlin 1886 und diese Annalen **240**, 23.

Mehrere quantitative Versuche ergaben, daß der Zusatz von Phosphorsäure und Schwefelsäure statt reiner Schwefelsäure die Zuverlässigkeit der Bestimmung nicht im geringsten beeinträchtigt.

Titration von V_2O_5 neben WO_3 .

Eine stark verdünnte Lösung von 2 Thln. $3Na_2O, 7WO_3$: 1 Thl. NH_4VO_3 wurde mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure stark angesäuert und unter Zusatz von schwefliger Säure in einem Kolben gekocht, bis sie vollständig reducirt war. Die überschüssige schweflige Säure wurde durch Kochen im Kohlensäurestrom ausgetrieben und alsdann die möglichst abgekühlte Lösung mit Permanganat titirt.

1 cbcm $KMnO_4 = 0,01054$ g Fe.

Ver- such	Am VO_3 cbcm	$3Na_2O$ $7WO_3$ cbcm	Gebraucht $KMnO_4$ cbcm	Ange- wandt V_2O_5 g	Gefunden V_2V_6 g	Procente des Ange- wandten
1	10	20	5,8	0,09847	0,099649	101,02
2	10,1	20	5,8	0,099455	0,099558	100,11
3	10	20	5,75	0,09847	0,098698	100,23
4	10	20	5,70	0,09847	0,097838	99,36
5	10	20	5,75	0,09847	0,098698	100,23

Bei den Versuchen 1 bis 4 war durch SO_2 , bei Versuch 5 durch H_2S reducirt worden.

Es zeigten sich folgende Abweichungen von den bei der Titration reiner Vanadinsäurelösungen auftretenden Erscheinungen :

1) Die Mischung wird langsamer reducirt als die der reinen Vanadate.

2) Die hellblaue Vanadylfarbe ist verdeckt durch die violettgraue der etwas reducirten Phosphorwolframsäure.

3) Bei der Titration sind auch die Farbenübergänge verändert, und besonders die Erkennung der Permanganatfärbung wird erschwert.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, nehme man die Lösung des Vanadinwolframates möglichst verdünnt; je ver-

dünnter dieselbe ist, um so reiner bleibt die Farbe bei der Reduction. Bei der Titration stelle man den Kolben auf eine weiße Unterlage, dann wird das Ende der Operation durch einen deutlichen rothen Schein kenntlich, der bei auffallendem Licht an dem Rande der Lösung sichtbar wird. Beim Auftreten dieser Erscheinung wird der Stand der Titerflüssigkeit abgelesen und dann noch mit 1—2 Tropfen übertitriert, so daß die Reaction deutlich sichtbar wird. Endlich ist es rathsam, eine möglichst verdünnte Permanganatlösung zu verwenden, da bei dem hohen Moleculargewicht der Vanadinsäure einerseits, bei dem geringen Vanadiningehalt der complexen Salze andererseits geringe Ablesungsfehler die Analysenresultate stark beeinflussen.

Es wurde mit Erfolg eine Lösung angewendet mit dem Titer :
 $1 \text{ cbcm KMnO}_4 = 0,004987 \text{ Fe} = 0,008122 \text{ V}_2\text{O}_5.$

Versuche, die unter Beobachtung obiger Mafsregeln angestellt wurden, ergaben sehr genaue Resultate, die meist zwischen 100,05 pC. und 100,18 pC. der angewandten Menge schwankten. Auch bei der Analyse vanadinwolframsaurer Salze ist die Methode ausnahmslos, im Gegensatz zu den Angaben von Gibbs, mit gutem Erfolge verwendet worden.

Diesen Ergebnissen gemäß wurde bei den Analysen der vanadinwolframsauren Salze so verfahren, daß die Vanadinsäure in einer besonderen Portion durch Titration mit Permanganat bestimmt wurde und in der Hauptmenge $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ durch $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ gefällt wurde, unter Modificationen, wie sie die jeweilige Substanz erforderte, und wie sie bei den einzelnen Analysen näher ausgeführt werden.

Untersuchung der von Gibbs dargestellten vanadinwolframsauren Salze.

Wie schon oben angegeben, ist die specielle Litteratur über die vanadinwolframsauren Salze noch sehr wenig umfangreich.

Berzelius hat Verbindungen von Wolframsäure und Vanadinsäure nicht dargestellt; er erwähnt in seinem Lehrbuch *) nur eine Verbindung von Wolframsäure mit Vanadyl unter dem Namen „wolframsaures Vanadinoxid“.

Rammelsberg **) hat, als er das vanadinsaure Natron des Handels mit Essigsäure versetzte und eindampfte, braunschwarze Krystalle eines Vanadinwolframate von der Formel

$$(\text{NH}_4)_2\text{OWO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{aq.}$$

erhalten.

Ferner hat Ditte ***) bei seinen Untersuchungen über die Vanadinsäure und ihre Salze auch die Vanadinwolframate flüchtig gestreift.

Ausführlichere Angaben über diesen Gegenstand hat nur Gibbs †) gemacht. Eine Wiederholung seiner Versuche erschien um so wünschenswerther, als die von ihm zur Analyse seiner Körper angewandte Vanadinsäurebestimmung, die Destillation mit Salzsäure, wie ich nachgewiesen habe, durchaus unrichtige Resultate liefert.

Wurde nach den Angaben von Gibbs 5 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 12 WO_3 mit einer Lösung von Ammoniummetavanadat gekocht, so lieferte die resultirende rothe Lauge Krusten von schlecht ausgebildeten Krystallen; sie hatten, wie Gibbs richtig angiebt, eine matte, etwas unreine Farbe, ergaben mit AgNO_3 eine rothe, erst syrupöse, dann krystallinische Ausscheidung (Gibbs erhielt einen gelben flockigen Niederschlag), mit HgNO_3 eine röthlich gelbe flockige Fällung, wie alle Vanadinwolframate. Salzsäure ergab in der kalten Lösung des Salzes langsam eine schwache Wolframsäureabscheidung.

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie 1856, **3**, 1054.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1, 161.

***) Compt. rend. **102**, 1019.

†) Am. Chem. Journ. **5**, 378.

Salpetersäure fällt sofort eine große Menge von Wolframsäure.

Die Analyse wurde nach der bei den Untersuchungen der Vanadinwolframate vielfach angewandten und später näher zu beschreibenden Methode ausgeführt: Das Ammoniak wurde nach Destillation des Salzes mit Natronlauge, Auffangen des freien Ammoniaks in Salzsäure und nach Fällung des gebildeten Chlorammoniums mit Platinchloridlösung als metallisches Platin bestimmt. Vanadinsäure wurde nach der oben beschriebenen Methode reducirt und mit Permanganat titirt.

Der Wasser- und Ammoniakgehalt wurden zusammen durch Glühen des Salzes im Platintiegel zuletzt in einer Atmosphäre von salpetersaurem Ammon, um etwa entstandenes Vanadyl wieder zu oxydiren, bestimmt. Der Wolframsäuregehalt wurde aus der Differenz berechnet. Die so ausgeführten Analysen führen zu der Formel:

0,7472 g ergaben 0,2279 Pt = 0,06077 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ = 8,13 pC.

0,5620 g " 0,1701 " = 0,04536 " = 8,07 "

0,3666 g verloren beim Glühen 0,0521 = 14,21 pC.

0,1494 g ergaben bei der Titration 0,0237 V_2O_5 = 15,87 pC.

0,1494 g " " " " 0,0233 " = 15,59 "

0,1125 g " " " " 0,0176 " = 15,73 "

	Berechnet	Gefunden
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7,86	8,10
WO_3	70,16	70,09
V_2O_5	15,76	15,73
H_2O	6,22	6,08.

Gibbs hat für ein auf gleiche Weise erhaltenes Salz die Formel aufgestellt:

Meine Resultate unterscheiden sich so sehr von den Analysen, die Gibbs angegeben hat, daß der Unterschied kaum nur auf Differenzen in den Analysen zurückgeführt werden kann. Es wurde daher, trotzdem die gewonnene

Substanz genau nach den Gibbs'schen Angaben dargestellt war, die Synthese nochmals wiederholt; doch gelang es auch dieses Mal nicht, ein anderes als das beschriebene Salz zu erhalten. Gibbs giebt selber an, dafs er das von ihm beschriebene Salz nur ein Mal und dann auch nur in geringer Menge erhalten habe; um so merkwürdiger ist es, dafs er das vorliegende Salz, welches sich jedes Mal in gröfseren Mengen zu bilden scheint, nirgends erwähnt.

Es wurde sodann die *Einwirkung von Ammoniummetavanadat auf die wolframsauren Barytsalze* untersucht.

Trotz lange anhaltenden Kochens von BaWO_4 in einer Lösung von NH_4VO_3 konnte eine wesentliche Einwirkung beider Salze auf einander nicht constatirt werden; die Lösung färbte sich nicht viel mehr roth, als es beim Kochen von metavanadinsaurem Ammon allein in Folge der Verflüchtigung des Ammoniaks und Bildung eines sauren Salzes der Fall zu sein pflegt; auch konnte nicht nachgewiesen werden, dafs Wolframsäure oder Baryum in irgendwie erheblicher Menge in Lösung ging. Dagegen wirkte NH_4VO_3 auf das saure Wolframat $5\text{BaO}, 12\text{WO}_3$ sehr merkbar ein. Bereits nach kurzem Kochen des an sich unlöslichen $5\text{BaO}, 12\text{WO}_3$ in der Lösung des Metavanadates waren gröfsere Mengen des Salzes in Lösung gegangen und hatte sich eine tiefrothe Lauge gebildet. Aus derselben krystallisirten über Schwefelsäure in den ersten beiden Anschüssen Gemenge zweier Salze aus, die in ihren qualitativen Reactionen sich wie metawolframsaurer Baryt bzw. ein saures Ammoniumvanadat verhielten; der dritte Anschufs ergab eine klare durchsichtige, kieselsäureartige, jedoch tiefrothe Gallerte, in der sich beim längeren Stehen wohlausgebildete prismatische Krystalle bildeten. Dieselben enthielten neben Wolframsäure und Vanadinsäure Ammoniak; doch liefs leider ihre geringe Menge, sowie der Umstand, dafs sie von der ihnen anhaftenden Gallerte nicht ganz befreit

werden konnten und somit nicht rein zu erhalten waren, ihre genaue quantitative Untersuchung nicht zu.

Endlich wurden noch die Versuche angestellt, welche Gibbs angiebt zur Gewinnung seiner *freien Säuren* :

Es wurde durch Glühen erhaltene Vanadinsäure, die stark vanadylhaltig war, in einer Lösung von saurem Natronwolframat gekocht und die resultirende grünlich rothe Lauge mit Salpetersäure oxydirt. Die Oxydation ging ganz so vor sich, wie Gibbs angiebt; wurde jedoch die oxydirte Lösung auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure eingengt, so zersetzte sie sich unter Wolframsäureabscheidung, bei starker Concentration schied sich sogar flockige Vanadinsäure aus. Eine gleiche Zersetzung trat ein, wenn ein gröfserer Ueberschufs von Salpetersäure angewendet wurde. Die von Gibbs angegebenen Körper konnten trotz wiederholter Versuche nicht gewonnen werden.

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, ist es nicht möglich gewesen, auf die von Gibbs vorgeschriebene Weise irgend eines der in seiner Abhandlung angegebenen Vanadinwolframate wieder zu gewinnen, und es wurde deswegen zunächst die Einwirkung von Vanadinsäure selbst auf Wolframate einer genauen systematischen Prüfung unterworfen.

Einwirkung des Vanadinsäurehydrates auf die Salze *)

Darstellung des Ausgangsmaterials. — Um möglichst reines Vanadinsäurehydrat zu erhalten, wurde von dem käuflichen Ammoniumvanadat ausgegangen. Dasselbe wurde, wie es schon in dem analytischen Theile dieser Arbeit angegeben ist, unter Zusatz von Ammoniak wiederholt umkrystallisirt,

*) R=K. Na. NH₄. ba. Ag.

bis es thonerde- und eisenfrei war. Zur Fällung des Säurehydrates wurden alsdann circa 20 g des reinen Salzes in 1 Liter kochenden Wassers gelöst, die Lösung bis auf eine Temperatur von 70 bis 80° abgekühlt und vorsichtig Salpetersäure zugesetzt. Es tritt hierbei eine allmählich intensiver werdende Rothfärbung ein; bei weiterem vorsichtigen Säurezusatz wird plötzlich eine schwache Trübung der Flüssigkeit sichtbar. Ist dies geschehen, so hört man mit dem Zusatz der Säure auf und digerirt die Lösung unter Umrühren bei circa 90°, wobei sich das Säurehydrat in grossen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Flocken schnell absetzt. Die darüberstehende, noch ziemlich vanadinreiche Lösung gießt man am besten ab und erhitzt sie für sich, wobei man meist noch eine weitere Ausbeute des Säurehydrates erhält. Verfährt man unvorsichtig und setzt einen Ueberschufs von Salpetersäure zu, so färbt sich die tiefrothe Lösung heller und es tritt beim Digeriren keine Säureausfällung ein; selbst dadurch, dafs man den Säureüberschufs durch Ammoniak neutralisirt, kann man das Säurehydrat nicht zum Ausfallen bringen. Jedenfalls verhindern überschüssige Ammoniaksalze die Fällung.

Die abgesetzte Vanadinsäure wurde mit kaltem Wasser wiederholt ausgewaschen und decantirt, bis sich der Niederschlag schnell absetzte, und alsdann das in Wasser suspendirte Hydrat zu den Versuchen verwendet.

Das so gewonnene Vanadinsäurehydrat enthielt zwar noch geringe Spuren von Ammoniak, doch beeinträchtigten dieselben, die sehr schwer aus dem Hydrate zu entfernen sind, die Genauigkeit der Versuche nicht im geringsten, da sie sich bei der Darstellung der Vanadinwolframate durch Kochen verflüchtigen.

Will man das Säurehydrat von diesen letzten Spuren Ammoniaks befreien, so thut man gut, das nicht ganz reine Präparat auf der Saugpumpe abzusaugen, alsdann mit etwas

Wasser und Salpetersäure im Mörser fein zu zerreiben und dann nochmals mit kaltem Wasser tüchtig auszuwaschen. Dieses reine Vanadinsäurehydrat ist fein vertheilt und etwas schleimig, setzt sich sehr langsam ab und läßt sich sehr schlecht filtriren.

Nach den Arbeiten von Hauer *) stellt der dem Eisenhydroxyd ähnliche Niederschlag die Pyrovanadinsäure $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7 = \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ dar.

Zur Darstellung des reinen sauren Wolframates $3\text{Na}_2\text{O}, 7\text{WO}_3$ wurde vom käuflichen normalen wolframsauren Natron ausgegangen.

In kochendem Wasser löst man bis zur Sättigung normales Natronwolframat auf und setzt unter fortwährendem Kochen und Umrühren bis zur schwach sauren Reaction Salpetersäure zu. Alsdann fügt man etwas normales Salz zu der Lauge, bis die schwach saure Reaction einer möglichst neutralen oder schwach alkalischen Platz gemacht hat, dampft ein, bis eine Krystallhaut sich zu bilden beginnt und filtrirt möglichst schnell von der eventuellen Verunreinigung ab.

Auf diese Weise wurde eine gute Ausbeute des Salzes erzielt: drei Anschüsse brachten das reine Salz, der vierte erst Zersetzungsproducte und Salpeter.

Wurde statt Salpetersäure Salzsäure oder Essigsäure angewandt, oder wurde die Lauge schwach sauer gelassen, so waren die Resultate durchaus ungenügend: es schieden sich neben großen Mengen eines weissen, fast unlöslichen Körpers — wohl ein höher saures Wolframat — nur sehr geringe Mengen des Natronsalzes aus. Ebenso ging scheinbar eine Zersetzung vor sich, wenn die Lauge zu verdünnt angewandt wurde und längere Zeit eingedampft werden mußte,

*) Wien. Ak. Ber. **21**, 334; **39**, 451; Journ. prakt. Chem. **69**, 401; **76**, 156; **80**, 328.

eine Zersetzung, die wohl durch andauerndes Erhitzen hervorgerufen wird *). Daher ist es auch rathsam, bei der Umkrystallisation des sauren Wolframsäure-Natrons sich gleich eine möglichst gesättigte Lösung zu bereiten, um längeres Eindampfen vermeiden zu können.

Das auskrystallisirte saure wolframsaure Natron wurde durch zweimalige Umkrystallisation gereinigt.

Vanadinwolframsaures Natron.

In einer Platinschale wurde eine Lösung des sauren wolframsauren Natrons mit einem Ueberschusse des Vanadinsäurehydrates anhaltend gekocht. Die hieraus resultirende tief orangerothe Lösung wurde von dem nicht gelösten Ueberschusse des Säurehydrates abfiltrirt und auf dem Wasserbad bis zur Syrupconsistenz eingeengt, wobei nicht die geringste Zersetzung auftrat. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure schieden sich aus der Lauge beträchtliche Mengen prachtvoller, großer, orangerother Krystalle aus. Auch ein zweiter Anschufs ergab dasselbe Product, der dritte neben demselben Präparat noch eine geringe Menge tiefrother Kryställchen, welche jedoch wegen Mangel an Material nicht in genügender Menge zur quantitativen Untersuchung isolirt werden konnten. Weitere Zersetzungsproducte konnten, selbst wenn die Lauge bis zur vollständigen Trockniss über Schwefelsäure stehen gelassen wurde, nicht beobachtet werden.

Das orangerothe Salz aus der Lösung genommen verwittert oberflächlich sehr schnell und verliert dabei seinen Glanz. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt neutral, ergiebt mit Mineralsäuren sofort eine Ausscheidung von WO_3 , mit Quecksilberoxydul- und Eisenoxydulsalzen amorphe Niederschläge, mit AgNO_3 in verdünnter Lösung keine Fällung, in concen-

*) v. Knorre, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 819.

trirterer Lösung die Ausscheidung eines tiefrothen krystallinischen Niederschlages. Mit allen anderen Metallsalzen ergiebt das Salz keine Fällung.

Bei der Analyse des Salzes wurde folgendermafsen verfahren :

Da das Salz leicht verwitterte, so wurden zunächst an zwei schnell zwischen Filtrirpapier getrockneten Proben Glühverlustbestimmungen gemacht und später in der schon verwitterten Substanz, mit der die übrigen Bestimmungen ausgeführt wurden, der Wassergehalt bestimmt, um die anderen Bestimmungen auf das unverwitterte Salz reduciren zu können. Zur Glühverlustbestimmung wurde das Salz im Platintiegel geglüht, dann mit Salpetersäure abgeraucht, um etwa entstandenes Vanadyl zu oxydiren und diese Operation bis zur Gewichtsconstanz wiederholt.

Zur Vanadinsäurebestimmung wurden besondere Proben in Kolben hineingewogen, die sehr verdünnte Lösung mit H_2SO_4 und H_3PO_4 stark angesäuert, durch SO_2 reducirt und nach Austreibung der überschüssigen schwefligen Säure durch Kochen im Kohlensäurestrom mit einer verdünnten Permanganatlösung titirt unter Beobachtung der für diese Methode oben angegebenen Mafsregeln.

Eine quantitative Trennungsmethode von Vanadinsäure und Wolframsäure konnte nicht gefunden werden; es wurde deswegen die Summe von $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ bestimmt und hieraus WO_3 durch die Differenz berechnet.

Zu der mäfsig verdünnten Auflösung des Salzes wurde salpetersaures Quecksilberoxydul zugegeben. Der orangerothe Niederschlag setzt sich gut ab, wenn man einige Augenblicke tüchtig rührt. Vermehrt sich durch weiteren Zusatz von Quecksilbersalz der Niederschlag nicht mehr, so fügt man einige Tropfen Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich ammoniakalisch ist. Der hierdurch schwarz gewordene Nieder-

schlag setzt sich gut ab und läßt sich schnell filtriren. Er wird mit einer sehr verdünnten Quecksilberoxydulsalzlösung ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird nunmehr entweder nach Ansäuerung mit Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff, oder durch bloßen Zusatz von Salzsäure das überschüssige Quecksilber ausgefällt. Die Lösung wird alsdann nach dem Abfiltriren des Niederschlages in einem gewogenen Platinschälchen eingedampft, wobei der Natrongehalt des Salzes als schwefelsaures Natron zurückbleibt.

Die beiden Quecksilberniederschläge werden getrocknet und nach möglichst sorgfältigem Verbrennen der Filter in einem gewogenen Porzellantiegel erst schwach, bis das Quecksilber verflüchtet ist, dann stark auf dem Sechsbrenner geglüht und gewogen. Vor den Controllwägungen wird der Niederschlag abermals in einer Atmosphäre von salpetersaurem Ammon geglüht, um etwa entstandenes Vanadyl zu oxydiren. Beide Niederschläge wurden zusammen geglüht, weil sich gezeigt hatte, daß merkwürdigerweise der erste Quecksilberniederschlag meist nicht die ganze Menge der Säuren enthält, vielmehr ein Theil derselben erst mit dem Hg_2S bezw. HgCl ausfällt. Der Grund für diese Erscheinung konnte nicht ermittelt werden, da alle dahinzielenden Versuche, ob $\text{Hg}_2\text{OV}_2\text{O}_5$ oder Hg_2OWO_3 durch das angewandte Ammoniak zersetzt werden, ein negatives Resultat ergaben.

Enthielt das gewogene schwefelsaure Alkali bisweilen noch etwas Vanadinsäure, so wurde es nach der Wägung aufgelöst, die Lösung reducirt und mit Permanganat titirt.

Die Analysen führen zu der Formel :

0,5844 g verwittertes Salz verloren beim Glühen 0,10145 = 17,32 pC.

0,8788 g ebenso verloren beim Glühen 0,1521 = 17,31 pC.

0,4958 g ebenso verloren beim Glühen 0,0859 = 17,32 pC.

0,5952 g	ergaben	0,4416 $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 75,20$ pC.
0,5952 g	"	0,1101 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8,07$ pC. Na_2O .
0,5306 g	"	0,3939 $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 73,90$ pC.
0,5306 g	"	0,1096 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8,24$ pC. Na_2O .
0,3858 g	"	0,0467 $\text{V}_2\text{O}_5 = 12,10$ pC.
0,2294 g	"	0,0284 $\text{V}_2\text{O}_5 = 12,39$ pC.
0,1339 g	"	0,0162 $\text{V}_2\text{O}_5 = 12,13$ pC.

	Berechnet	Gefunden			Mittel
Na_2O	8,32	8,07	8,24	—	8,16
WO_3	62,24	—	—	—	61,84
	74,47	74,40	73,90	—	74,05
V_2O_5		12,10	12,39	12,13	12,21
H_2O	17,21	17,31	17,32	17,32	17,32
	100,00				99,53

Zur Bestimmung des Constitutionswassergehaltes wurden abgewogene Mengen des Salzes im Luftbade bei bestimmten Temperaturen bis zur Gewichtsconstanz erhitzt.

Temperatur	Wasserverlust in		Mittel	Wasserverlust in Moleculen
	Procenten			
	I	II		
100—120°	14,32	14,20	14,26	47,2
150—160°	14,76	14,69	14,73	—
200—210°	15,67	15,43	15,55	—
250—300°	17,16	16,90	17,09	56

Hiernach sind von den $14\frac{1}{4}$ bzw. 57 Wassermoleculen des Salzes $2\frac{1}{4}$ bzw. 9 Moleculé Constitutionswasser und von diesen 9 Moleculen scheint eines noch besonders fest gebunden zu sein.

Dem Salze kommt also die Formel zu :

Herr Dr. Fock, dem ich für die krystallographische Bestimmung dieses Salzes sowie der weiterhin erhaltenen mefsbaren Salze zu Dank verpflichtet bin, macht über die Eigenschaften dieses Salzes folgende Mittheilungen.

„Asymmetrisch :

$$a : b : c = 0,5184 : 1 : 1,0812$$

$$\begin{array}{ll}
 \alpha = 106^{\circ}40' & A = 106^{\circ}40' \\
 \beta = 90^{\circ}44' & B = 90^{\circ}36' \\
 \gamma = 85^{\circ}27' & C = 85^{\circ}28'
 \end{array}$$

Beobachtete Formen :

$$\begin{array}{ll}
 b = (010) \infty \check{P}_{\infty}, & c = (001) \ 0 \ P, \\
 m = (110) \infty P', & n = (\bar{1}\bar{1}0) \infty, P, \\
 l = (0\bar{1}1) \ \check{P}, \infty
 \end{array}$$

Die Krystalle sind gelblichroth gefärbt und von 2 bis 5 mm Gröfse. Die meisten zeigen prismatischen Habitus, einige sind auch tafelförmig nach dem Hemiprisma m. Die einzelnen Flächen waren regelmäfsig matt und gaben schlechte Bilder.

Beobachtet :

$$\begin{array}{ll}
 b : m = 010 : 110 & = 65^{\circ} \ 8' \\
 b : n = 0\bar{1}0 : 1\bar{1}0 & = 58^{\circ} \ 7' \\
 b : c = 010 : 001 & = 73^{\circ}20' \\
 b : l = 0\bar{1}0 : 0\bar{1}1 & = 50^{\circ}20' \\
 c : m = 001 : 110 & = 82^{\circ}26'
 \end{array}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.“

Vanadinwolframsaures Kali.

Bei der Darstellung dieses Salzes mußte von dem sauren Kaliwolframat $3 K_2O, 7 WO_3$ ausgegangen werden. Dieses gewinnt man am besten, wenn man reine Wolframsäure mit einer genau berechneten Menge K_2CO_3 schmilzt, so daß man normales Kaliumwolframat K_2WO_4 erhält und die Lösung dieser Schmelze genau wie bei der Darstellung des sauren Natronsalzes mit Salpetersäure behandelt. Um reine Wolframsäure zu erhalten, zersetzt man wolframsauren Baryt oder wolframsaures Calcium durch wiederholtes Kochen mit starker Salzsäure; die aus Alkalisalzen gefällte Wolframsäure kann nie ganz von den Alkalien befreit werden.

Die Darstellung dieses vanadinwolframsauren Salzes entsprach ganz und gar der des vorhergehenden. Auch hier

krystallisirten aus der syrupösen tiefrothen Lauge prachtvolle, grofse, orangefarbige Krystalle aus; jedoch brachte hier schon der zweite Anschufs neben der einen Art tiefgranatrothe kleinere Krystalle. Dieselben verwitterten jedoch so schnell, dafs sie selbst während des Aussuchens zerfielen. Da sie sich ferner bei der Umkrystallisation zersetzten, so konnte auch hier nur die erste Species analysirt werden.

Das Kalisalz verhält sich in allen Reactionen wie das Natronsalz, nur dafs es noch schneller verwittert.

Die Analyse des Salzes wurde wie die des Natronsalzes ausgeführt und führt zu der Formel :

0,4213 g	verloren beim Glühen	0,0428 = 10,16 pC.
0,8202 g	" " "	0,0834 = 10,17 "
0,1901 g	enthielten	0,0236 V_2O_5 = 12,39 pC.
0,1010 g	"	0,0130 " = 12,88 "
0,1907 g	"	0,02935 " = 12,56 "
0,5389 g	"	0,4133 $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ = 76,69 pC.
0,5389 g	ergaben	0,1314 K_2SO_4 = 13,27 pC. K_2O .
0,5613 g	enthielten	0,4283 $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ = 76,31 pC.
0,5613 g	ergaben	0,1392 K_2SO_4 = 13,40 pC. K_2O .

	Berechnet	Gefunden			Mittel
K_2O	12,99	13,27	—	13,40	13,34
WO_3	64,14	—	—	—	63,89
	} 76,75	76,69	76,31	—	—
V_2O_5		12,39	12,88	12,56	12,61
H_2O	10,26	10,16	—	10,17	10,17
	100,00				100,01.

Die Constitutionswasserbestimmungen ergaben, dafs bis 120° 24 Molecule Wasser weggehen, zwischen 120° und 300° ca. 8 Molecule und dafs ein Molecule sehr fest gebunden ist. Die Formel des Salzes ergibt sich also der des Natronsalzes entsprechend als

Herr Dr. Fock hat über die krystallographischen Eigenschaften dieses Salzes folgende Beobachtungen gemacht :

„Asymmetrisch :

$$a : b : c = 0,6993 : 1 : 0,6696.$$

$$\alpha = 95^{\circ}38' \quad A = 95^{\circ}39'$$

$$\beta = 93^{\circ}53' \quad B = 93^{\circ}54'$$

$$\gamma = 90^{\circ} 4' \quad C = 90^{\circ}27'.$$

Beobachtete Formen :

$$\begin{aligned} b &= (010)_{\infty} \check{P}_{\infty}, & m &= (110)_{\infty} P', \\ n &= (110)_{\infty}' P, & q &= (011) \check{P}'_{\infty}, \\ l &= (0\bar{1}1) \check{P}'_{\infty} \text{ und } r &= (\bar{1}01) \bar{P}_{\infty}. \end{aligned}$$

Die Krystalle sind von 1 bis 10 mm Gröfse, gelblichroth- bis rothbraun gefärbt und verwittern äufserst leicht. Dem Habitus nach sind dieselben meist tafelförmig nach dem Hemiprisma m, seltener prismatisch. Auffällig ist, dafs die Winkel der Prismenzone fast innerhalb der Fehlergrenze der Messung mit denjenigen der Zone n, l, r übereinstimmen. Das gleiche gilt in Bezug auf die Winkel der Brachydomenzone b, l, q und der Zone m, q, r. Doch wohnt den Krystallen keinerlei Symmetrie inne.

Beobachtet

$$b : m = 010 : 110 = 54^{\circ}40'$$

$$b : n = 0\bar{1}0 : 1\bar{1}0 = 55^{\circ}16'$$

$$b : q = 010 : 011 = 52^{\circ}24'$$

$$b : l = 0\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 60^{\circ}13'$$

$$m : q = 110 : 011 = 66^{\circ}38'.$$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Hemiprisma m. Durch das Hemiprisma m gesehen tritt eine optische Axe fast normal zu dieser Fläche aus.“

Vanadinwolframsaures Ammon.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Salzes, das saure wolframsaure Ammon, wurde gewonnen, indem reine Wolframsäure in überschüssigem Ammoniak gelöst wurde.

Aus der eingeeengten Lauge krystallisirt alsbald das Ammoniumparawolframat aus; die Menge des angewandten Ammoniaks ist dabei vollständig indifferent, da ein normales wolframsaures Ammon unbekannt ist und bei Einwirkung von Ammoniak auf Wolframsäure stets das saure Salz sich bildet.

Aus der tiefrothen Lauge, die sich durch die Einwirkung des Vanadinsäurehydrates auf das Ammonsalz bildete, krystallisirten bei geeigneter Concentration ganz wie bei den vorher beschriebenen Natron- und Kalisalzen erst gröfsere, orangerothe, nicht sehr gut ausgebildete Krystalle aus, dann neben diesen noch kleine granatrothe Kryställchen, die letzteren auch hier in so geringer Menge, dafs ihre Untersuchung nicht möglich war.

In den qualitativen Reactionen verhielt sich das orangerothe Salz genau wie die entsprechenden Natron- und Kalisalze. Auch hier verwitterten die Krystalle sehr leicht, und war es sowohl dieses Umstandes wegen, wie auch der undeutlicheren Ausbildung der Krystalle halber leider nicht möglich, dieses Salz krystallographisch zu untersuchen, zumal Mangel an Ausgangsmaterial die Darstellung gröfserer Mengen der Lösung, aus denen wohl besser ausgebildete Specimina auskrystallisirt wären, hinderte.

Zur Analyse des Salzes wurde zunächst durch Glühverlustbestimmung einerseits die Summe des Wasser- und Ammoniakgehaltes, andererseits die des Vanadinsäure- und Wolframsäuregehaltes gewonnen. Der Ammoniakgehalt allein wurde in bekannter Weise nach dem Austreiben mit Natronlauge als Platin bestimmt; der Vanadinsäuregehalt auf die übliche Weise mit Permanganat titirt.

Die Analyse ergab die Formel :

0,5024 g verloren beim Glühen 0,0679 = 13,52 pC. $(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$,
86,48 pC. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

0,3242 g verloren beim Glühen $0,0437 = 13,47 \text{ pC. } (\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$,
 $86,43 \text{ pC. } \text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

0,5701 g ergaben 0,1855 Platin entspr. $0,0495 (\text{NH}_4)_2\text{O} = 8,68 \text{ pC.}$

0,3537 g " 0,1085 " " 0,0289 $(\text{NH}_4)_2\text{O} = 8,18 \text{ "}$

0,1140 g enthielten 0,0167 $\text{V}_2\text{O}_5 = 14,65 \text{ pC.}$

0,1140 g " 0,0167 $\text{V}_2\text{O}_5 = 14,65 \text{ "}$

0,07074 g " 0,01045 $\text{V}_2\text{O}_5 = 14,74 \text{ "}$

	Berechnet	Gefunden			Mittel
H_2O	4,60	—	—	—	5,11
	12,77	—	13,52	13,47	—
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$		—	8,68	8,18	8,43
WO_3	72,90				71,78
	87,23	—	86,48	86,43	—
V_2O_5		14,65	14,65	14,74	14,68.

Die bedeutenden Differenzen zwischen den erhaltenen und berechneten Procentzahlen des Wasser- und Wolframsäuregehaltes in diesen Analysen erklären sich aus der Ungenauigkeit der Glühverlustbestimmung. Die Vanadinsäure wird beim Schmelzen leicht reducirt und zwar ist dies bei den Ammoniaksalzen in verstärktem Mafse der Fall. Selbst wiederholtes Abrauchen mit concentrirter Salpetersäure konnte sie hier nicht vollständig oxydiren. Die Genauigkeit der von dem Glühverlust unabhängigen Bestimmungen bezeugt aber die Richtigkeit der aufgestellten Formel.

Bei diesem Salze konnten keine genauen Constitutionswasserbestimmungen gemacht werden, da es bei einer Temperatur von 100° schon Ammoniak abzugeben scheint. Die Analogie mit den früheren jedoch erlaubt, ihm die Formel beizulegen :

Vanadinwolframsaurer Baryt.

Zur Darstellung dieses Salzes waren von vornherein zwei Wege gegeben; entweder man liefs auf den unlöslichen sauren wolframsauren Baryt Vanadinsäurehydrat einwirken, oder man

zersetzte das vanadinwolframsaure Natron durch Chlorbaryum. Darauf, daß die erste Methode Resultate ergeben werde, liefs der Umstand schliessen, daß schon vanadinsaures Ammon lösend auf den wolframsauren Baryt einwirkte, wie Gibbs gezeigt hat. Es gelang auch aus der rothen Lauge, die beim Kochen von Baryumparawolframat mit Vanadinsäurehydrat resultirte, zwei Arten von Krystallen, den anderen Salzen entsprechend, zu erhalten, doch war die Ausbeute trotz wiederholter, mit gröfseren Mengen angestellter Versuche so gering, daß zur zweiten Darstellungsmethode gegriffen wurde: Eine gewogene Menge sauren wolframsauren Natrons wurde mit Vanadinsäurehydrat behandelt, wie es bei der Darstellung des vanadinwolframsauren Natrons ausgeführt war, und die erhaltene Lauge mit einer genau berechneten Menge Chlorbaryumlösung gekocht, die gerade hinreichte, alles angewandte $3\text{Na}_2\text{O}$, 7WO_3 in das Barytsalz umzusetzen. Hierbei nahm die zuvor tiefrothe Lauge eine hellere orange Färbung an, ohne sich jedoch im geringsten zu zersetzen. Sie lieferte alsbald bei geeigneter Concentration über Schwefelsäure schön ausgebildete, durchsichtige, orangefarbige Krystalle, die meist in zusammenhängenden Krusten sich ausschieden. Dieses Salz verhielt sich in allen Reactionen wie die untersuchten Alkalisalze, verwitterte ziemlich schnell und war nicht leicht löslich.

Der zweite, bisweilen schon der erste Anschufs, brachte daneben kleine, wohlausgebildete, granatrothe Kryställchen und zwar in reichlicherer Menge als bei den Alkalisalzen, so daß es gelang, durch mechanische Trennung — bei der Umkrystallisation zersetzte es sich — eine kleine Portion des Salzes rein zu gewinnen. Dieses Salz ist schwerer löslich als das obige, reagirt schwach sauer, giebt mit AgNO_3 keinen Niederschlag, und mit Mineralsäuren beim blofsen Kochen keine Wolframsäureabscheidung.

Es wurde zunächst das erste dieser beiden Salze analytisch untersucht.

Der Baryt wurde aus der siedenden Lösung des Salzes durch Kaliumsulfat gefällt, weil durch Schwefelsäure auch Wolframsäure niedergeschlagen wird. Die übrige Analyse wurde ganz wie die der Alkalisalze ausgeführt; sie führte zu der Formel :

0,1247 g verloren beim Glühen 0,0178 = 14,27 pC.

0,2970 g " " " 0,0433 = 14,57 "

0,3191 g ergaben 0,0910 BaSO_4 = 18,73 pC. BaO.

0,3191 g " 0,2144 $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ = 67,19 pC.

0,3356 g " 0,0940 BaSO_4 = 18,39 pC. BaO.

0,06712 g enthielten 0,00731 V_2O_5 = 10,89 pC.

0,06712 g " 0,00764 " = 11,38 "

0,06712 g " 0,00755 " = 11,25 "

	Berechnet	Gefunden			Mittel
BaO	18,49	18,73	18,39	—	18,56
WO ₃	56,08	67,19			56,05
	67,10				
V ₂ O ₅	11,02	10,89	11,38	11,25	11,14
H ₂ O	14,41	14,27	14,57	—	14,42
	100,00				100,17.

Bei 100 bis 120° bleiben noch etwa 9 Mol. H₂O, bei 250 bis 300° etwa 1 Mol. gebunden, so dafs sich die Formel stellt als :

Herr Dr. Fock machte an dem Präparat folgende kristallographische Beobachtungen :

„Rhombisch :

$$a : b : c = 0,8332 : 1 : 1,4264.$$

Beobachtete Formen :

$$c = (001) \text{ OP } , \quad a = (100) \infty \bar{P} \infty,$$

$$q = (011) \check{P} \infty, \quad p = (111) \text{ P},$$

$$o = (211) 2\bar{P} 2, \quad n = (210) \infty \bar{P} 2,$$

$$r = (101) \bar{P} \infty.$$

Die Krystalle zeigen die gelblich rothe Färbung der vanadinsäuren Salze und sind tafelförmig nach der Basis ausgebildet. Von den Randflächen wurden a, o, p und q regelmäßig beobachtet, während n und r nur vereinzelt und vollständig untergeordnet auftreten.

Beobachtet

$$q : q = 011 : 01\bar{1} = 70^{\circ} 4'$$

$$a : p = 100 : 111 = 45^{\circ} 30'.$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optische Axenebene ist das Brachypinakoid; erste Mittellinie die Axe a.

An einer Platte nach dem Makropinakoid a sind die optischen Axen ganz am Rande des Gesichtsfeldes zu erkennen.“

Die Analyse des zweiten Salzes, der kleinen granatrothen Krystalle, mußte sich der geringen Menge des Materials wegen auf wenige Bestimmungen beschränken, welche gestatten das Salz als :

$\text{BaO}, 3 \text{WO}_3, \text{V}_4\text{O}_{10} + 10\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ oder $4 \text{BaO}, 12 \text{WO}_3, 4 \text{V}_2\text{O}_5 + 41 \text{H}_2\text{O}$ anzuspochen.

0,1455 g verloren beim Glühen $0,0218 = 14,98 \text{ pC.}$

0,2318 g ergaben $0,0430 \text{ BaSO}_4 = 12,18 \text{ pC. BaO.}$

0,0464 g enthielten $0,00690 \text{ V}_2\text{O}_5 = 14,90 \text{ pC.}$

0,09272 g „ $0,01413 \text{ „} = 15,25 \text{ „}$

	Berechnet	Gefunden	
BaO	12,58	12,18	—
V ₂ O ₅	15,01	14,90	15,25
H ₂ O	15,17	—	14,98.

Bei den Versuchen, freie Vanadinwolframsäure durch Zersetzung von BaWO_4 und BaVO_3 durch H_2SO_4 zu erhalten, worauf später noch näher einzugehen sein wird, wurden noch einige Salze erhalten, die sich durch ihren Gehalt an Baryum, Wolframsäure und Vanadinsäure als vanadinwolframsäure Barytsalze zu documentiren schienen. Wurden abgewogene Mengen

von BaWO_4 und baVO_3 (so, dafs $\text{WO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 4 : 1$) in kochendem Wasser suspendirt durch eine Menge Schwefelsäure zersetzt, die nicht hinreichte allen Baryt zu fällen, so resultirte nach längerem Kochen eine tiefrothe Lösung, welche sauer reagirte und neben Wolframsäure und Vanadinsäure auch Baryum enthielt. Aus dieser Lösung krystallisirte bei geeigneter Concentration zuerst eine gröfsere Menge prachtvoller, rubinrother, glänzender Krystalle aus. Dieselben verwitterten aus der Lösung genommen nicht, waren schwer löslich in Wasser, reagirten schwach sauer und gaben mit salpetersaurem Silber und mit den meisten anderen Metallsalzen keine Niederschläge. Durch Mineralsäuren wurde keine Wolframsäure beim Kochen abgeschieden: erst beim vollständigen Eindampfen mit Salzsäure wurde dieselbe nachweisbar.

Der zweite und die späteren Anschüsse brachten neben diesem Salze noch hell orangefarbige Krystalle, die sich nur durch ihren äufseren Habitus, sowie dadurch, dafs sie langsamer verwitterten, von dem Salze :

unterschieden.

Herr Dr. Fock fand, dafs das erste dieser beiden Salze krystallographisch vollständig mit dem von Scheibler sowohl wie auch von Rammelsberg gemessenen metawolframsauren Baryt identisch sei und dafs es wohl auch chemisch mit demselben übereinstimme.

Die analytische Untersuchung zweier verschiedener Anschüsse des Salzes führte zu folgendem Ergebnisse :

	Anschufs I		Anschufs II		Mittel
BaO	13,78	13,39	13,21	13,35	13,43
$\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	70,87	71,43	70,98	—	61,07
V_2O_5	9,97	9,97	10,11	—	10,02
H_2O	15,14	—	15,62	—	15,39.

Das Salz enthält also constant 10 pC. V_2O_5 , und dieser Umstand sowohl wie das ganze chemische Verhalten verbieten

es, dasselbe als metawolframsauren Baryt zu betrachten, der durch V_2O_5 verunreinigt ist. Andererseits passen die unter einander gut stimmenden Analysen auf keine annehmbare rationale Formel.

Das ganze Verhalten des Salzes wird aber erklärt, wenn man dasselbe als eine isomorphe Mischung von metawolframsaurem Baryt und einem Salze von der Formel $BaO, 4 V_2O_5$ betrachtet.

Um dieser letzten Formel zu genügen, bedürfen 10,02 pC. V_2O_5 2,11 pC. BaO . Es bleiben also, wenn man diesen Bestandtheil aus der obigen Analyse eliminirt, 11,32 pC. BaO , 61,07 pC. WO_3 , 15,39 H_2O , entsprechend dem Verhältniß 1 BaO auf 3,6 WO_3 . Das vorliegende Salz kann daher am besten als eine isomorphe Mischung betrachtet werden von der Formel :

Ueber die krystallographischen Eigenschaften des zweiten Salzes macht Herr Dr. Fock folgende Mittheilungen :

„Rhombisch :

$$a : b : c = 0,8245 : 1 : 1,4264.$$

Beobachtete Formen :

$$\begin{array}{ll} c = (001) \text{ OP,} & q = (011) \text{ } \check{P} \infty, \\ a = (100) \infty \bar{P} \infty, & n = (120) \infty \check{P} 2, \\ r = (104) \text{ } \frac{1}{4} \bar{P} \infty. \end{array}$$

Die Krystalle sind gelblichroth gefärbt, prismatisch nach dem Brachydoma und von 2 bis 3 mm Länge. Die Basis wurde nur an wenigen Krystallen beobachtet.

Beobachtet

$$\begin{array}{l} q : q = 011 : 01\bar{1} = 70^\circ 4' \\ n : n = 120 : \bar{1}20 = 62^\circ 28'. \end{array}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.“

Hiernach existirt eine vollständige Uebereinstimmung der Form zwischen dieser Verbindung und dem Salze $8 BaO, 16 WO_3$,

$4 \text{V}_2\text{O}_5, 9 \text{H}_2\text{O} + 44 \text{aq.}$, wenn auch der äußere Habitus, sowie die auftretenden verschiedenen Flächen dies nicht ohne weiteres erkennen lassen. Die beiden Verbindungen dürften demnach, falls sie nicht vollständig identisch sind, doch in naher chemischer Beziehung zu einander stehen.“

Auch diese aus den krystallographischen Eigenschaften gezogene Folgerung bestätigte die chemische Analyse.

Wegen Mangels an Material konnten nur einige Bestimmungen gemacht werden; diese ergaben jedoch, daß das vorliegende Salz sich wohl nur durch eine geringe Differenz im Krystallwassergehalt von dem zuerst beschriebenen Barytsalze unterscheidet.

0,3189 g ergaben 0,0893 $\text{BaSO}_4 = 18,39 \text{ pC. BaO.}$

0,1828 g verloren beim Glühen 0,0252 = 13,79 pC.

Die Vanadinsäurebestimmungen, die mit sehr geringen Mengen Substanz ausgeführt werden mußten und daher auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen können, ergaben einen Gehalt von etwa 11 pC. V_2O_5 .

Die Resultate stimmen auf die Formel

	Berechnet	Gefunden
BaO	18,65	18,39
WO_3	56,61	—
V_2O_5	11,13	—
H_2O	13,61	13,79.

Vanadinwolframsaures Silber.

Zur Gewinnung dieses Salzes wurde abermals von der durch Kochen von $3 \text{Na}_2\text{O}, 7 \text{WO}_3$ mit Vanadinsäurehydrat erhaltenen Lauge ausgegangen. Dieselbe wurde in einem Becherglase auf ungefähr 80 bis 90° erwärmt und alsdann unter Umrühren ein Ueberschuß einer nicht zu verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber hinzugesetzt. Sofort fiel eine große Menge eines schönen, purpurrothen, krystallinischen Nieder-

schlages aus. Derselbe wurde abfiltrirt, zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser ausgewaschen und alsdann auf porösem Porzellan getrocknet. Der Körper ist in kaltem Wasser etwas löslich, besonders bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, wobei keine Zersetzung auftritt; in warmem Wasser dagegen zersetzt er sich ziemlich schnell unter Wolframsäureausscheidung. Aus der abfiltrirten hellgelben Lauge, die sich beim Eindampfen im Wasserbade schnell zersetzte, krystallisirte beim Einengen über Schwefelsäure im Vacuum eine reiche Ausbeute prachtvoller, carmoisinrother, silberglänzender Kryställchen. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich; bei Zusatz von Salpetersäure sowie in heißem Wasser zersetzen sie sich sehr schnell. Die Lösung des purpurrothen Niederschlages liefert beim vorsichtigen Einengen über Schwefelsäure dieselben Krystalle. Engte man endlich die hellgelbe Lauge bis zur Syrupconsistenz ein, so erhielt man neben mancherlei Zersetzungsproducten schön ausgebildete purpurrothe Krystalle. Dieselben konnten jedoch nicht rein erhalten und quantitativ analysirt werden, da sie immer mit Salpeter durchwachsen waren; sie scheinen neben Wolframsäure, Vanadinsäure und Silber noch Natron zu enthalten und stellen vielleicht ein Doppelsalz der Vanadinwolframsäure dar.

Die Analysen der beiden obigen Salze wurden folgendermaßen ausgeführt :

Zur Vanadinsäurebestimmung wurde eine abgewogene Menge des Salzes im Porzellantiegel mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen und nach Lösung des Aufschlusses das ungelöst zurückbleibende Silber abfiltrirt, während das Filtrat in einen Maßkolben gebracht wurde. Aliquote Theile des Filtrates wurden mit der Mischung von Phosphor- und Schwefelsäure stark angesäuert und in ihnen die Vanadinsäuretitration wie üblich vorgenommen. Das abfiltrirte Silber wurde

Berechnet		Gefunden					Mittel
Ag ₂ O	28,73	28,44	28,44				28,44
WO ₃	57,47	—	—				57,53
	} 68,77	68,81	—				—
V ₂ O ₅		11,64	11,35	11,06	11,06	11,28	
H ₂ O		2,52	2,59	2,55	—	2,55	
<hr/> 100,00							<hr/> 99,80

Die Constitutionswasserbestimmungen, angestellt mit 0,6349 bzw. 0,8273 g, hatten folgendes Resultat :

Temperatur :	Wasserverlust in pC.		Wasserverlust in	
	I	II	Mittel	Moleculen
100—120°	—	—	—	—
150—160°	0,26	0,28	0,27	—
200—210°	1,07	1,23	1,15	—
250—260°	2,38	2,44	2,41	—
300—310°	3,38	2,44	2,41	8,6

Alle 9 Wassermoleculé sind also Constitutionswasser. Dies entspricht durchaus den für die anderen Salze gefundenen Ergebnissen. Auch äußerlich blieb das Salz beim Erhitzen auf 120° vollständig unverändert. Es kommt ihm also die Formel zu

II. Die carmoisinrothen Krystalle.

0,2480 g verloren beim Glühen 0,0053 = 2,14 pC.

0,3662 g ergaben 0,0937 Ag = 25,59 pC. Ag = 27,49 pC. Ag_2O

0,4945 g " 0,1255 " = 25,57 " " = 27,46 " "

0,6021 g " 0,1570 " = 26,08 " " = 28,02 " "

0,3662 g enthielten 0,2567 $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 70,10$ pC.

0,6021 g " 0,4230 " + " = 70,25 "

0,0912 g ergaben 0,01406 $\text{V}_2\text{O}_5 = 15,42$ pC.

0,0912 g " 0,01333 " = 14,61 "

0,0912 g " 0,11333 " = 14,61 "

Diese Resultate führen zu der Formel :

Berechnet	Gefunden				Mittel
Ag_2O 27,76	27,49	27,46	28,02		27,66
WO_3 55,53	—	—	—		55,29
} 70,09	70,10	70,25	—		—
	15,42	14,61	14,61		14,88
V_2O_5 14,56					
H_2O 2,15	2,14	—	—		2,14
100,00					99,97

Die Constitutionswasserbestimmung zeigte, dafs alle 3

Molecüle H_2O als Constitutionswasser in dem Salze enthalten seien. Es kommt ihm also die Formel zu :

Herr Dr. Fock hat folgende krystallographische Beobachtungen gemacht :

„Asymmetrisch.

Die Krystalle sind von sehr geringer Gröfse und höchst unvollkommener Ausbildung; die einzelnen Flächen zeigen ausnahmslos starke Knickungen und Krümmungen, so dafs die bei der Messung erhaltenen Winkelwerthe um mehrere Grade differiren. An Formen wurden nur 3 Flächenpaare beobachtet, die mit einander Winkel von 73, 76 und 60° einschliessen.“

Vanadinwolframsäure.

Zur Darstellung der zu der untersuchten Salzreihe

gehörigen freien Säure wurden zunächst Versuche gemacht, das Silbersalz in Wasser suspendirt bez. gelöst durch eine berechnete Menge Salzsäure zu zersetzen. Diese Versuche schlugen jedoch fehl, da einerseits die Lösung sich unter Wolframsäureabscheidung zersetzte, sobald sie erwärmt wurde, andererseits aus der nicht erwärmten Lösung das gefällte Chlorsilber auf keine Weise, weder durch Schütteln noch durch wochenlanges Stehen, zum Absetzen gebracht werden konnte, so dafs nie eine klare Lösung zu erhalten war.

Von dem Barytsalze ferner konnten nicht hinlänglich grofse Mengen rein erhalten werden — dasselbe war von dem zweiten Ausschusse an immer mit dem dunkeln Salze untermengt — um aus ihm durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Säure erhalten zu können.

Es wurde daher zu folgender Methode gegriffen, die

Finkener bei der Darstellung der Phosphormolybdänsäuren*) in Anwendung gebracht hat.

Chemisch reiner wolframsaurer und vanadinsaurer Baryt wurden, nachdem sie analysirt waren, in dem Verhältnisse abgewogen, dafs, wie es zur Bildung der freien Vanadinwolframsäure erforderlich ist, auf 1 V_2O_5 4 WO_3 kommen. Die abgewogenen Mengen wurden in einer Platinschale in Wasser suspendirt und dann unter starkem Umrühren gekocht, um eine möglichst vollständige Mischung hervorzu- bringen. Alsdann wurde allmählich eine berechnete Menge Schwefelsäure hinzugefügt, die gerade genügte, allen Baryt aus- zufällen, und darauf kurze Zeit gekocht. Die resultirende rothe Lösung wurde abfiltrirt und, da sie sich nicht unzersetzt eindampfen liefs, im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid ein- geengt. Die stark sauer reagirende Lauge enthielt nur Wolframsäure und Vanadinsäure; sie lieferte beim vollstän- digen Verdunsten eine blättrige tiefviolette, ganz homogene Masse, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich war, stark sauer reagirte, aus kohlensaurem Alkali Kohlen- säure austrieb, durch Mineralsäuren sehr schwer zersetzbar war und in allen anderen Reactionen wie die wolframvandin- sauren Salze sich verhielt.

Da aufser Vanadinsäure und Wolframsäure keine andere Substanz in diesem Körper nachgewiesen werden konnte, so stellte sich die Analyse sehr einfach: Die Vanadinsäure wurde titrirt, der Wassergehalt durch Glühen bestimmt und der Wolframsäuregehalt aus der Differenz berechnet.

Die Resultate waren folgende:

0,2865 g	verloren beim Glühen	0,0409	=	14,27 pC.
0,2086 g	"	"	0,0302	= 14,48 "
0,1336 g	"	"	0,0189	= 14,11 "

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1638.

0,1580 g enthielten 0,02207 V_2O_5 = 13,97 pC.

0,1198 g " 0,01717 " = 14,33 "

0,1568 g " 0,02207 " = 14,08 "

Diese Resultate führen zu der Formel :

	Berechnet	Gefunden			Mittel
WO_3	71,67	—	—	—	71,58
V_2O_5	14,09	13,97	14,33	14,08	14,13
H_2O	14,24	14,27	14,48	14,11	14,29

Genaue Constitutionswasserbestimmungen, die mit 0,1635, 0,1163 bez. 0,2108 g Substanz angestellt wurden, ergaben als Resultat, dafs bei 100 bis 120° 8,17 pC H_2O weggehen, entsprechend 24 Moleculen, dafs also 17 Molecule als Constitutionswasser gebunden sind. Bei 250 bis 300° bleibt noch etwa 1 Molecül Wasser in der Säure.

Dieses Ergebnifs entspricht ganz den bei den dargestellten Salzen gefundenen Resultaten, und es kommt demgemäfs der freien Säure die Formel zu :

Die Säure ist achtbasisch, denn die dargestellten 8 Moleküle Basis enthaltenden Salze reagirten neutral und zersetzten sich, sobald die geringste Menge überschüssiger Basis auf sie einwirkte, in wolframsaure und vanadinsaure Salze.

Ueberblickt man die in dem letzten Theile der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse, so stellt sich das Resultat wie folgt :

Durch directe Einwirkung von Vanadinsäurehydrat auf Parawolframate werden stets zwei Körper gebildet. Die in reicher Ausbeute entstehende Art, meist aus gröfseren hell-orangefarbigem Krystallen bestehende Salze, wurde eingehend untersucht und ergab folgende Verhältnisse :

Hierzu kommt die auf andere Weise gewonnene freie Säure :

Ferner bildete sich aus der Auflösung des Silbersalzes, wohl durch eine secundäre Reaction :

Die zweite Reihe der Spaltungsproducte bestand aus kleinen tiefrubinrothen Kryställchen, die sich in sehr spärlicher Menge bei den letzten Anschüssen ausschieden.

Dieselben konnten ihrer geringen Mengen halber nicht genau untersucht werden; nur am Baryumsalz, das verhältnißmäfsig reichlicher auskrystallisirte, konnten einige Bestimmungen gemacht werden, die zu der Formel führten :

Um diese Formel zu bestätigen, wurde folgender Weg eingeschlagen. Bei der Einwirkung des Vanadinsäurehydrates auf Parawolframate trat, wie schon oben erwähnt, keine Ausscheidung von Wolframsäure ein. Die Vanadinsäure löste sich in einem bestimmten Verhältnisse auf und bildete mit dem Parawolframat stets nur zwei Zersetzungsproducte. Wurde nun in einer mit Vanadinsäurehydrat gesättigten Lösung eines Parawolframates das Verhältnifs festgestellt, in welchem sich die Vanadinsäure auflöste, so mußte sich, da das eine Spaltungsproduct genau bekannt war, die Formel des anderen ergeben. Von einer mit Vanadinsäurehydrat gesättigten Lösung von $3 \text{Na}_2\text{O}, 7 \text{WO}_3$ enthielten :

Mittel :

0,0952 g WO_3 + V_2O_5 .

0,0180 g V_2O_5 .

0,0772 g WO_3 .

$$\text{WO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = \frac{772}{232} : \frac{180}{182,4} = 3,33 : 0,98 = 3,4 : 1.$$

Es kommt also auf $3,5 \text{ WO}_3$ 1 V_2O_5 oder auf 7 WO_3 2 V_2O_5 , mithin vollzieht sich die Umsetzung nach der Gleichung :

Diese Umsetzungsgleichung bestätigt die für die zweite Salzreihe gefundene Formel *).

Aus den vorliegenden Ergebnissen weitergehende Folgerungen über die Structur der complexen Salze ziehen zu wollen, wäre bei dem gegenwärtigen Stande der Untersuchungen sehr voreilig. Es möge daher nur auf folgende Punkte hingewiesen werden.

Die dargestellte freie Vanadinwolframsäure enthielt 17 Molecüle Constitutionwasser, von denen 8 durch Basis ersetzbar waren. Führt man den neutralen achtbasischen Salzen den geringsten Ueberschufs an Basis zu, so zersetzte sich das orangerothe complexe Salz sofort unter Entfärbung in wolframsaures und vanadinsaures Salz. Von den übrigen 9 Molecülen der Säure sowohl, wie der Salze verflüchtigten sich beim Erhitzen im Luftbade bis ca. 300° 8 Molecüle, ohne

*) Bei genauer Anwendung der experimentell gefundenen Zahlen würde sich das Verhältniß anders stellen. Es wäre alsdann $\text{WO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 10 : 3$ und die Umsetzungsgleichung würde die Form annehmen :

Da jedoch schon ein sehr geringer Fehler in der Vanadinsäurebestimmung im Stande ist, diese Differenz hervorzurufen, so ist man wohl berechtigt obiger Umsetzungsgleichung, die den Vortheil größserer Einfachheit hat und auch sonst den That-sachen entspricht, den Vorzug zu geben.

dafs sich die Körper zersetzten, und erst wenn durch starkes Glühen auch das letzte Wassermolecül vertrieben war, zerfiel das complexe Salz. Wurde die Schmelze des Natronsalzes mit Wasser ausgelaugt, so blieb ein grofser Theil der vanadinhaltigen Schmelze ungelöst, eine geringe Menge V_2O_5 und WO_3 ging in Lösung, und in der schwach gelblichen Lauge waren grofse Mengen weifser perlmutterglänzender Schüppchen suspendirt, die äufserlich ganz dem von Scheibler beschriebenen, wasserfreien Salze $Na_2O, 4WO_3$ *) glichen.

Nach Friedheim **) nun hat die Metawolframsäure 2 Molecüle Constitutionswasser, von denen eines durch Basis vertretbar wäre, ebenso hat die Pyrovanadinsäure 2 Molecüle Constitutionswasser und demgemäfs liefse sich das oben characterisirte Verhalten der Vanadinwolframate erklären, wenn man folgende Structur der Säure annähme :

Die 16 bzw. in den Salzen 8 Molecule Constitutionswasser, die zwischen 120 und 300° weggehen, sind an die Metawolframsäure bzw. Pyrovanadinsäure gebunden; das letzte festgebundene Molecül ist beiden Componenten gemeinsam und bei seiner Entfernung zerfällt die Verbindung.

Auf der anderen Seite erlauben zahlreiche Reactionen nicht, die beschriebenen Salze als moleculare Verbindungen oder Doppelsalze obiger Componenten zu erklären. Doppelsalze oder moleculare Verbindungen von $R_2H_2W_4O_{14}$ und $R_2H_2V_2O_7$ müfsten farblos sein, die vorliegenden complexen Salze sind orangeroth gefärbt, haben also die Farbe saurer Vanadate. Ferner dürfte aus einem Doppelsalze eines Meta-

*) Erhalten beim Schmelzen von $3Na_2O, 7WO_3$, isomer dem metawolframsauren Natron.

**) Inaugural-Dissertation. Freiburg 1881.

wolframates Mineralsäure keine WO_3 ausfällen; aus den complexen Salzen

fallen Mineralsäuren sofort WO_3 aus.

Alle diese hier angeregten Fragen können ihre Erledigung erst finden, wenn die Einwirkung der Vanadinsäure und ihrer Salze auf die übrigen Sättigungsstufen der Wolframsäure, also auf die normalen Wolframate und Metawolframate systematisch und genau untersucht ist, was weiteren Arbeiten vorbehalten bleibt*).

Ueber die zweite Reihe der gefundenen Salze von der Form

sei nur soviel gesagt, dafs sie in ihrem äufseren Habitus sowohl, wie in ihren Reactionen den entsprechenden Metawolframaten ganz gleichen und der gefundenen isomorphen Mischung

sehr nahe zu stehen scheinen.

Ich benutze die Gelegenheit, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrath Professor Dr. Rammelsberg und Herrn Privatdocent Dr. Friedheim, dem ich die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke, für ihre wohlwollende Unterstützung herzlichsten Dank zu sagen.

*) Diese Arbeiten sind bereits im II. chem. Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität in Angriff genommen.