Beobachtungszeit: 18. Juni 10^h 25^m Morgens.

Temperatur: 14°,35 C.

Tiefe unter d. Oberfläche	Ablesung am Saccharim.	Tiefe unter d. Oberfläche	Ablesung am Saccharim.
0,807 Cent.	20,32	2,807 Cent.	24,43
1,307	20,75	3,307	26,18
1,807	21,75	3,807	28,58
2,307	23,25	4,307	31,38
4,807	33,42	7,307	47,78
5,307	36,25	7,807	50,52
5,807	38,78	8,307	52,85
6,307	42,41	8,807	54,62
6,807	44,92	9,307	55,88.

In dieser Form will ich alle Beobachtungsergebnisse, welche ich für Rohr- und Traubenzucker erhalten habe, anführen und gleichzeitig auch die den Angaben entsprechende Concentration der Lösung, wozu die Dimensionen des Diffusionsgefäßes bestimmt werden müssen.

(Schluß im nächsten Heft.)

III. *Beiträge zur Kenntniss des Wolframs und seiner Verbindungen; von E. Zettnow.*

(Schluß von S. 49.)

VI. Wolframsaure Salze.

1) KO, WO³.

Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man am besten je 1 Atom von reinem kohlensaurem Kali und von Wolframsäure zusammen. Das Salz schmilzt erst in heller Rothgluth und zerspringt beim Erkalten zu einem äußerst feinen, blendend weißen Mehl, wie es ähnlich das doppelt-chromsaure Kali macht; es ist sehr hygroskopisch und ballt

sich beim Stehen an der Luft leicht zu nassen Klumpen zusammen.

2) $3\text{KO}, 7\text{WO}^3 + 6\text{aq.}$

Ich stellte dies Salz dar durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in eine kochende verdünnte Lösung von einfach wolframsaurem Kali, bis ein krystallinisches Salz sich auszuscheiden begann. Nach kochendheißem Filtriren der Flüssigkeit setzte sich innerhalb zwei bis drei Wochen in dem auf dem Stubenofen stehenden Glase das Salz in kleinen, glasglänzenden Krystallen ab, die aus rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche bestehen und meist durch das Herrschen der Endfläche und Verkürzung des Prismas tafelartig sind. Lotz ¹⁾ führt das Salz mit 7 Atomen Wasser an, Scheibler ²⁾ mit sechs; auch ich fand nur sechs Atome Wasser; denn

2,8365 Gr. des Salzes verloren beim Glühen 0,150 Gr.

2,105 " " " " " " 0,1178 Gr.

	Berechnet	Gefunden
$3\text{KO}, 7\text{WO}^3$	$= 953,3 = 94,64$	— —
$6\text{aq} = 54$	$= 5,36$	5,64 5,60
$3\text{KO}, 7\text{WO}^3 + 6\text{aq} = 1007,3$	$= 100,0$	5,62 im Mittel

3) $3\text{KO}, 7\text{WO}^3 + 8\text{aq.}$

Dieses Salz, welches zwei Atome Wasser mehr enthält, als das vorhergehende, erhielt ich beim Vermischen einer Lösung des Natronsalzes $3\text{NaO}, 7\text{WO}^3 + 16\text{aq}$ mit einer Lösung von salpetersaurem Kali. Als äquivalente Mengen beider Salze mit einander gemischt wurden, blieb die Flüssigkeit klar und setzte auch beim Concentriren auf die Hälfte keine Krystalle ab. Als jedoch neue Salpeterlösung in ziemlicher Menge hinzugefügt wurde, krystallisirte nach und nach ein obiger Formel entsprechendes Salz heraus. Es erwies sich als völlig natronfrei, denn eine heiß bereitete Lösung desselben mit meta-antimonsaurem Kali in

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91, S. 58.

2) Journal f. pract. Chemie Bd. 83, S. 292.

concentrirter Lösung versetzt, lieferte bei der mikroskopischen Untersuchung keinen einzigen, so charakteristischen Krystall von meta-antimonsaurem Natron.

3,9485 Gr. des Salzes verloren beim Glühen 0,274 Gr.

2,786 " " " " " " 0,195 Gr.

	Berechnet		Gefunden	
3 KO, 7 WO ³	= 953,3	= 92,978	—	—
8 aq	= 72	= 7,022	6,94	7,00
3 KO, 7 WO ₃ + 8 aq	= 1025,3	= 100,0	6,97	im Mittel

4) Na O, WO³ + 2 a q.

Die Darstellung des Salzes ist bei der Verarbeitung des Wolframerzes angegeben. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist es meist völlig rein. Bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen, hält es, wahrscheinlich mechanisch eingeschlossen, etwas mehr Wasser, als die berechnete Menge, und zwar 0,2 bis 0,4 Proc., wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen. Aus heißer Lösung krystallisirt, entspricht dagegen sein Wassergehalt genau der Formel, die 10,909 Proc. Wasser verlangt.

Ein dreimal umkrystallisirtes Salz lieferte folgende Resultate:

2,8235 Gr. verl. b. Glühen 0,3165 Gr. = 11,209 Proc. Wasser

2,7985 " " " " 0,3135 " = 11,202 " "

3,892 " " " " 0,433 " = 11,125 " "

3,716 " " " " 0,415 " = 11,168 " "

Ein dreimal umkrystallisirtes Salz von anderer Darstellung:

1,852 Gr. verl. b. Glühen 0,212 Gr. = 11,44 Proc. Wasser

3,1245 " " " " 0,3585 " = 11,47 " "

Ein viermal umkrystallisirtes Salz ergab:

3,564 Gr. verl. b. Glühen 0,4025 Gr. = 11,293 Proc. Wasser.

Nachdem das Salz vier Tage lang in heißer Sommer-temperatur an freier Luft gelegen hatte:

3,942 Gr. verl. b. Glühen 0,437 Gr. = 11,085 Proc. Wasser

3,622 " " " " 0,400 " = 11,099 " "

Ein bei 70° bis 80° C. angeschossenes Salz ergab:

2,052 Gr. verloren beim Glühen 0,224 Gr. = 10,916 Proc.

Wasser.

Vauquelin und Hecht¹⁾ haben das Salz zuerst dargestellt, Anthon²⁾ ertheilte ihm seine Formel und erforschte seine Eigenschaften näher. Rammelsberg in seinem Handbuch der krystallographischen Chemie beschreibt seine Krystallgestalt.

5) $3\text{NaO}, 7\text{WO}^3 + 16\text{aq.}$

Das Salz bildet grofse, luftbeständige, glasglänzende Krystalle, die jedoch bald emailweis werden. Der Wassergehalt des bei gewöhnlicher Temperatur angeschossenen Salzes ist meist um 0,27 Proc. höher, als der berechnete, während derselbe, falls das Salz über 30° C. krystallisirt, völlig genau stimmt.

a) 1,333 Gr. Salz in grofsen Krystallen, unter 30° C. angeschossen, verloren beim Glühen 0,187 Gr. oder 14,03 Proc. Wasser.

b) 1,5505 Gr. desselben Salzes verloren 0,2173 Gr. oder 14,02 Proc. Wasser.

c) 1,979 Gr. eines über 30° C. angeschossenen Salzes, sogleich untersucht, verloren beim Glühen 0,2745 Gr. oder 13,87 Proc. Wasser.

d) 1,8585 Gr. Salz wie unter c) nachdem es drei Tage an der Luft gelegen, verloren 0,2552 Gr. oder 13,73 Proc. Wasser.

e) 1,011 Grm. Salz wie unter d) verloren 0,1386 Gr. oder 13,72 Proc. Wasser.

f) 1,1016 Gr. bei gewöhnlicher Temperatur angeschossenen Salzes wurden in Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Natron, dann mit Essigsäure versetzt und mit $\frac{1}{10}$ Bleilösung titirt. Es waren bis zum Aufhören der Fällung nöthig 72,9 CC. $\frac{1}{10}$ Bleilösung, entsprechend 0,84564 Gr. oder 76,76 Proc. Wolframsäure.

1) *Journ. des mines* T. 19, p. 3.

2) *Journ. f. pract. Chem.* Bd. 8, S. 399.

g) 0,8216 Gr. desselben Salzes wie unter f), ebenso behandelt, erforderten 54,3 CC. $\frac{1}{10}$ Bleilösung, entsprechend 0,62988 Gr. oder 76,67 Proc. Wolframsäure.

h) 0,812 Gr. Salz wie unter f), durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, lieferten nach dem Glühen des Niederschlages 0,6228 Gr. oder 76,70 Proc. Wolframsäure.

i) 1,020 Grm. Salz wie unter f), wurden zweimal mit Salzsäure abgedampft, und dieselbe schliesslich bei 120°C. völlig verjagt. Das entstandene Chlornatrium, nach dem Lösen in Wasser unter Zusatz von chromsaurem Kali titriert, erforderte 28,95 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,089745 Gr. oder 8,8 Proc. Natron.

k) 1,335 Gr. Salz wie unter f), ebenso behandelt wie bei i) erforderten 38,25 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,11857 Gr. oder 8,89 Proc. Natron.

Berechnet									
3Na O		=	93	=	8,866				
7WO ³		=	812	=	77,405				
16aq		=	144	=	13,727				
<hr/>									
3Na O, 7WO ³ + 16aq		=	1049	=	100,0				
Gefunden									
c	d	e	a	b	f	g	h	i	k
—	—	—	—	—	—	—	—	8,8	8,89
—	—	—	—	—	76,76	76,67	76,70	—	—
13,87	13,73	13,72	14,03	14,02					
<hr/>									
13,771				14,025		76,71		8,845 im	
<hr/>									
Mittel									

6) 3NH⁴O, 7WO³ + 6aq.

Aus einer heissen Lösung von Wolframsäure in Ammoniak krystallisirt das Salz in perlmutterglänzenden Schuppen; beim freiwilligen Verdunsten seiner ammoniakalischen Lösung dagegen schiefst es in rhombischen Prismen an. Die Krystalle sind durchsichtig, glasglänzend und zeigen von allen wolframsauren Salzen im polarisirten Licht bei gekreuzten Nicols die prächtigsten Farben.

0,8177 Gr. in Prismen krystallisirten Salzes liessen beim

vorsichtigen Trocknen und Glühen 0,702 Gr. Wolframsäure.

1,0526 Gr. desselben Salzes, ebenso behandelt, hinterließen 0,9043 Gr. Wolframsäure.

0,850 Gr. eines schuppig krystallisirten Salzes gaben beim Trocknen und Glühen 0,7325 Gr. Wolframsäure.

	Berechnet		Gefunden	
$3\text{NH}^4\text{O} + 6\text{aq} = 132 =$	13,984	—	—	—
$7\text{WO}^3 = 812 =$	86,016	85,85	85,91	86,17
$3\text{NH}^4\text{O}, 7\text{WO}^3 + 6\text{aq} = 944 =$	100,0		85,977	im Mittel

7) BaO, WO³.

Beim Zusammenschmelzen von gleichen Atomen wasserfreien einfach wolframsauren Natrons und wasserfreien Chlorbaryums mit überschüssigem Kochsalz oder nach Geuther und Forsberg ¹⁾ von 2 Th. NaO, WO³, 7 Th. BaCl und 4 Th. NaCl bildet sich wolframsaurer Baryt, der ein feines krystallinisches Pulver darstellt, und bei Anwendung von gleichen Atomen der sich zersetzenden Salze und viel Kochsalz noch besser krystallisirt, als bei überschüssigem Chlorbaryum. Das sandige Pulver unter Terpentinöl mit dem Mikroskop betrachtet, besteht aus durchsichtigen, das Licht sehr stark brechenden, spitzen Quadrat-octaëdern, die sämmtlich mehr oder weniger stark verzerrt sind; sie bleiben im polarisirten bei gekreuzten Nicols fast schwarz. Das Salz schmilzt sehr schwer und leuchtet beim Glühen stark. Die Analyse geschah durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und directes Wägen des gebildeten kohlen-sauren Baryts oder nach Lösung desselben in Salzsäure durch Fällern als schwefelsaurer Baryt.

1,2454 Gr. eines Salzes, nach Geuther's und Forsberg's Vorschrift dargestellt, lieferten 0,6335 Gr. kohlen-sauren Baryt, entsprechend 0,4918867 Baryt.

1,122 Gr. eines ohne überschüssiges Chlorbaryum dargestellten Salzes gaben 0,6798 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,4463918 Baryt.

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 120, S. 270.

Berechnet			Gefunden	
Ba O	= 76,5	= 39,74	39,495	39,77
W O ³	= 116	= 60,26	—	—
Ba O, W O ³ = 192,5			39,633 im Mittel	

9) $2(\text{Ba O, W O}^3) + 5 \text{ aq.}$

Von Verbindungen des wolframsauren Baryts mit Wasser kennen wir durch Scheibler¹⁾ eine, welcher die Formel $2(\text{Ba O, W O}^3) + 1 \text{ aq.}$ zukommt. Ich erhielt bei dem Versuche metawolframsauren Baryt durch Vermittelung der Essigsäure zu bereiten, einen weissen Niederschlag, welcher im lufttrocknen Zustande obiger Formel entspricht. Es wurde nämlich eine Lösung des Natronsalzes $3 \text{ Na O, } 7 \text{ W O}^3 + 16 \text{ aq.}$ mit einer ziemlich bedeutenden Menge Essigsäure versetzt, alsdann gekocht, bis Salzsäure in der Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr bewirkte, und darauf Chlorbaryumlösung hinzugefügt, wobei sich sogleich ein bedeutender Niederschlag bildete. Nach dem Filtriren desselben entstand in der klaren Lösung beim Erhitzen ein zweiter; nach dessen Filtration ein dritter und ebenso ein vierter. Alle Niederschläge waren äußerst voluminös und amorph. Es wurde auf diese Weise fast sämmtlicher Baryt ausgefällt, denn in dem Rest der Flüssigkeit war nur noch sehr wenig enthalten. Jeder der vier Niederschläge wurde für sich durch Decantation mit Wasser völlig ausgewaschen, da eine Filtration, sobald einmal der grösste Theil der Salze ausgewaschen ist, durch milchiges Durchlaufen und Verstopfen der Filterporen unmöglich gemacht war. Der Niederschlag bildete eine ziemlich bedeutende Quantität und wurde von dem grössten Theil des Wassers durch Erhitzen in einer Porcellanschale befreit, wobei er wie ein dicker Mehlbrei einkochte; schliesslich wurde er an der Luft völlig getrocknet, was zwei bis drei Wochen dauerte, die übrigen drei Niederschläge wurden durch Subsidiiren von dem grössten Theil des Wassers befreit; dann zuerst im Becherglas bei 30 bis 40° C., schliesslich auf Papier an

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 83 S. 298.

freier Luft getrocknet. Alle vier Niederschläge erwiesen sich in physikalischer Hinsicht nach dem Trocknen als gleich; sie bildeten nach dem Zerreiben ein schneeweisses, sehr zartes, amorphes Pulver, und hatten auch alle dieselbe chemische Zusammensetzung. Die Wasserstimmung geschah durch Glühen, wobei ein gelber Rückstand blieb; die Barytbestimmung im geglühten Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron; geglüht wurde das Salz angewendet, weil sein Wassergehalt nicht völlig constant war. Es verloren beim Glühen:

1,5325 Gr. vom Niederschlag	1	0,1665 Gr. oder	10,87 Proc.
2,301 " " "	2	0,2590 " "	11,25 "
1,1935 " " "	3	0,1355 " "	11,35 "
2,6695 " " "	4	0,2855 " "	10,70 "

1,247 Gr. des Niederschlages 1 gaben 0,6473 Gr. kohlen. Baryt, entsprechend 0,5039 Gr. Baryt oder 40,31 Proc.

1,313 Gr. des Niederschlages 3 gaben 0,6804 Gr. kohlen. Baryt, entsprechend 0,528433 Gr. Baryt oder 40,24 Proc.

1,300 Gr. des Niederschlages 4 gaben 0,6624 Gr. kohlen. Baryt, entsprechend 0,5135 Gr. Baryt oder 39,5 Proc.

Berechnet	Gefunden
2(Ba O, VV O ³) = 375 = 89,53	— — — —
5 aq. = 45 = 10,47	10,87 11,25 11,35 10,70
2(Ba O, VV O ³) + 5 aq. = 430 = 100,00	11,04 im Mittel
Berechnet	Gefunden
Ba O = 76,5 = 39,74	40,31 40,24 39,5
VV O ³ = 116 = 60,26	— — —
Ba O, VV O ³ = 192,5 = 100,00	40,01 im Mittel

10) Ba O, 8 W O³ + 8 aq.

Setzt man zu einer Lösung des Salzes 3NaO, 7WO³+16aq. Phosphorsäure, bis Salzsäure keine Fällung mehr hervorbringt, dann soviel Salzsäure, dafs die Flüssigkeit stark sauer wird, so fällt beim Hinzufügen von Chlorbarym ein Theil des Baryts als weifser Niederschlag, der ein neues Salz von obiger Formel ist, während der gröfsere Theil des Baryts als metawolframsaures Salz gelöst bleibt. Der Niederschlag ist frei von Natron und stellt nach dem Wa-

schen mit Wasser und langem Trocknen an der Luft ein schneeweisses, sehr feines, amorphes Pulver dar.

a) 1,306 Gr. desselben verloren beim Glühen 0,0905 Gr.

b) 1,895 " " " " " 0,1320 Gr.

c) 2,9785 Gr. geglühtes Salz, entsprechend 3,2008 Gr. wasserhaltendem, wurden mit Salzsäure dreimal zur Trockne abgedampft und lieferten, nach dem Waschen mit Salzsäure haltigem Wasser und Glühen, 2,756 Gr. Wolframsäure oder auf Wasser haltendes Salz bezogen 86,10 Proc.

d) 4,450 Gr. ungeglüht, ebenso behandelt wie bei c), lieferten 3,839 Gr. Wolframsäure.

Berechnet				Gefunden			
BaO =	72 =	7,11	—	—	—	—	—
8 WO ³ =	928 =	86,2	—	—	86,1	86,27	
8 aq. =	72 =	6,69	6,93	6,96	—	—	
BaO, 8 WO ³ + 8 aq. = 1076,5 =				100,00	6,945	86,185	
						im Mittel	

11) SrO, WO³.

Dieses Salz, zuerst von Schultze¹⁾ dargestellt, erhielt ich aus 2 Th. wasserfreiem einfach wolframsaurem Natron, 7 Th. Chlorstrontium und 4 Th. wasserfreiem Chlornatrium in kleinen schlechten Krystallen, ganz vom Ansehen des Barytsalzes.

1,2545 Gr. mit kohlen-saurem Natron geschmolzen lieferten 0,5495 Gr. kohlen-sauren Strontian, entsprechend 0,385558 Gr. Strontian.

Berechnet				Gefunden	
SrO =	51,57 =	30,85		30,37	
WO ³ =	116 =	69,15		—	
SrO, WO ³ = 167,75 =				100	30,73

12) CaO, WO³.

Die Krystalle, deren Darstellung bekannt ist, bilden mikroskopische, spitze Quadratoc-taëder, deren mitunter zwei gleicher Ordnung an demselben Krystall auftreten. Im polarisirten Licht zeigen sie bei gekreuzten Nicols sehr schöne und intensive Farben.

1) Annal. der Chem. u. Pharmacie Bd. 126, S. 56.

13) MnO , WO_3 .

Geuther und Forsberg¹⁾ stellten das wolframsaure Manganoxydul zuerst in Krystallen dar, und nach ihrer Vorschrift verfuhr ich. Ist überschüssiges Chlormangan beim Schmelzen vorhanden, so bilden sich fast nur diamantglänzende Nadeln, die mit braungelbem Lichte durchsichtig und bis 8^{mm} lang sind; die geringe Menge des feinen Pulvers besteht aus undeutlichen Krystallen, Bruchstücken grösserer, Manganoxyduloxyd etc. Nimmt man dagegen überschüssiges wolframsaures Natron, so erhält man ein schmutzig canariengelbes, feines Krystallpulver und wenige, aber sehr lange, etwa 15 bis 20^{mm}, sehr dünne, leicht zerbrechliche Nadeln, die von den Wänden des Tiegels in die Mitte hineingewachsen sind. Die Krystalle bestehen aus rhombischen Prismen, deren eine Kante mitunter abgestumpft ist. In der Endigung erscheint manchmal die basische Endfläche, und ausserdem tritt fast immer ein auf eine Kante aufgesetztes Längsprisma auf. Beim Schmelzen der Verbindung mit kohlensaurem Natron behufs etwaiger Aufschliessung bildet sich kein mangansaures Natron, denn die wässrige Lösung der Schmelze ist völlig farblos.

14) FeO , WO_3 .

Die Vorschrift von Geuther und Forsberg, welche dieses Salz zuerst krystallisirt darstellten, fand ich zur Erlangung von guten Krystallen als die beste. Man schmilzt also 1 Th. einfach wolframsaures Natron mit 2 Th. wasserfreiem Eisenchlorür und 2 Th. Chlornatrium zusammen, und erhält 6 bis 8^{mm} lange, 1 bis 1,5^{mm} dicke, schwarze Krystalle. Sie haben sehr starken Metallglanz und bestehen aus rhombischen Prismen, mit Abstumpfung beider Kanten; doch ist die schärfere meist etwas stärker abgestumpft. In der Endigung herrscht ein auf die vordere, schwach abgestumpfte Seitenkante aufgesetztes Querprisma, dessen eine Fläche wiederum fast stets so sehr ausgedehnt ist, daß sie einer schiefen Endfläche ähnlich sieht und den

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 120, S. 270.

Krystallen ein zwei- und eingliedriges Ansehen ertheilt, während sie, ebenso wie das wolframsaure Manganoxydul, dem ein- und einaxigen System angehören. Sämmtliche Flächen sind sehr glatt und spiegelnd. Ich fand im Widerspruch mit Geuther und Forsberg, daß die Krystalle ein wenig magnetisch sind. Ohne die bei der Atomgewichtsbestimmung des Wolframs angegebene Reinigung hält das Salz noch etwas Eisenoxyd, wahrscheinlich mechanisch beigemengt.

15) $\text{MnO}, \text{WO}^3 + \text{FeO}, \text{WO}^3$.

Nach Geuther und Forsberg¹⁾ sollen sich beim Zusammenschmelzen von wolframsaurem Natron und Kochsalz mit Chlormangan und einfach Chloreisen in wechselnden Verhältnissen, sechs verschiedene Doppelsalze aus wolframsaurem Manganoxydul und wolframsaurem Eisenoxydul bilden. Bei theilweiser Wiederholung dieser Versuche, die ich, genau ihren Angaben folgend, anstellte, erhielt ich jedoch nur eins von diesen Doppelsalzen, nämlich das unter No. 16 beschriebene von der Formel $\text{MnO}, \text{WO}^3 + 4(\text{FeO}, \text{WO}^3)$; statt der andern bildete sich ein neues und, wie es scheint, sehr beständiges Salz, welchem die obige Formel zukommt. Es bildet schöne, glänzende Krystalle von derselben Form, wie das wolframsaure Eisenoxydul. Die Endigungen der Krystalle sind meist nicht gut ausgebildet, sondern mehr oder weniger zerfressen. Neben den Krystallen bildet sich stets noch ein feines Pulver, welches aus krystallinischem Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Bruchstücken etc. besteht.

a) 1,629 Gr. eines Präparates, welches durch Schmelzen von 4 Th. wolframsaurem Natron, 7 Th. Chlormangan, 1 Th. Chlormangan, 1 Th. Eisenchlorür und 8 Th. Chlornatrium erhalten war und nach Geuther und Forsberg eigentlich eine Verbindung von der Formel $7(\text{MnO}, \text{WO}^3) + 1\text{FeO}, \text{WO}^3$ geben sollte, wurden mit kohlen-saurem Natron aufgeschlossen und lieferten eine durchaus farblose

1) Ebendasselbst.

Lösung. Der Rückstand nach dem Lösen in Salzsäure mit Zink reducirt und mit Chamäleon, dessen Titre pro 1 CC. = 0,006714 Gr. Eisenoxydul entsprach, titirt, erforderte 29,0 CC. Chamäleon, entsprechend 0,19471 Gr. Eisenoxydul.

b) 2,149 Gr. desselben Productes wie bei a) und ebenso wie dort behandelt, erforderten nach der Verdünnung der Eisenlösung auf 300 CC. für

100 CC. Eisenlösung 12,7 CC. Chamäleon.

100 " " 12,7 " "

also für 300 CC. Eisenlösung 38,1 CC. Chamäleon, entsprechend 0,255703 Gr. Eisenoxydul.

c) 1,4615 Gr. eines Präparates, dargestellt aus 1 Th. Chlormangan, 1 Th. Eisenchlorür, 1 Th. wolframsaures Natron, 2 Th. Chlornatrium, welches nach Geuther und Forsberg eigentlich der Formel $2(\text{MnO}, \text{WO}^3) + 3(\text{FeO}, \text{WO}^3)$ entsprechen sollte, wurden wie bei a) behandelt und erforderten 26,2 CC. Chamäleon, entsprechend 0,17591 Gr. Eisenoxydul.

d) 2,056 Gr. desselben Präparates, wie bei c) aufgeschlossen, die Oxyde in Salzsäure gelöst, das Eisen als basisch essigsaures Salz abgeschieden, aus dem Filtrat das Mangan durch kohlenaures Natron gefällt und durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt, lieferten 0,2655 Gr. desselben, entsprechend 0,244632 Gr. Manganoxydul.

e) Aus der Lösung der Wolframsäure von c) wurde dieselbe nach dem Abfiltriren der Oxyde durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt und wog nach dem Glühen 1,1139 Gr.

Berechnet				
$\text{MnO} = 35,5 = 11,70$				
$\text{FeO} = 36 = 11,86$				
$2\text{WO}^3 = 232 = 76,44$				
<hr/>				
$\text{FeO}, \text{WO}^3 + \text{MnO}, \text{WO}^3 = 303,5 = 100,0$				
Gefunden				
a	b	c	d	e
—	—	—	11,9	—
11,95	11,9	12,03	—	—
—	—	—	—	76,22
<hr/>				
11,96			11,9	76,22 im Mittel

16) $\text{MnO}, \text{WO}^3 + 4(\text{FeO}, \text{WO}^3)$.

Dieses Salz wurde nach der Vorschrift von Geuther und Forsberg aus 1 Th. Chlormangan, 3 Th. Eisenchlorür, 2 Th. wolframsaurem Natron und 8 Th. Chlornatrium dargestellt. Die Krystalle, meist um und um ausgebildet, stellen rhombische Prismen mit starker Abstumpfung beider Kanten dar; in der Endigung herrscht meist ein Quersprisma, dessen Combinationskanten mit dem Prisma mitunter durch ein Rhombenoctaëder abgestumpft sind.

a) 1,301 Gr. der Verbindung ließen nach dem Aufschließen mit kohleusaurem Natron und Lösen der Schmelze in Wasser, einen Rückstand, der, in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon titrirt, 36,8 CC. desselben vom Titre 1 CC. = 0,006714 Gr. Eisenoxydul erforderte und also 0,247075 Gr. Eisenoxydul hielt.

b) 1,150 Gr. derselben Verbindung, ebenso wie bei a) behandelt, erforderten 31,25 CC. Chamäleon, entsprechend 0,209812 Eisenoxydul.

c) Die im Filtrat von b) erhaltene Wolframsäure, durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, wog 0,842 Gr.

	Berechnet	Gefunden
$\text{MnO} =$	35,5 = 4,67	— — —
$4\text{FeO} =$	144 = 18,96	18,99 18,99 —
$5\text{WO}^3 =$	580 = 76,37	— — 76,20
$\text{MnO}, \text{WO}^3 = 4(\text{FeO WO}^3) =$	759,5 = 100,00	18,99 76,2
		im Mittel

17) CoO, WO^3 .

Dieses Salz, von Schulze¹⁾ zuerst durch Schmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natron, 2 Th. Kobaltchlorür und 2 Th. Chlornatrium dargestellt, erhielt ich ebenso aus 1 Th. Chlorkobalt, 6 Th. wolframsaurem Natron und 6 Th. Kochsalz. Neben schönen schwarzgrünen Krystallen hatte sich ein violettes Pulver ganz von derselben Farbe, welche der Strich der Krystalle besitzt, gebildet. Die Form der Krystalle stimmt ganz mit der des wolframsauren Eisenoxyduls überein. Sie sind unmagnetisch.

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 126, S. 57.

18) *Wolframsaures Nickeloxyd.*

Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Chlornickel mit 2 Th. wolframsaurem Natron und 2 Th. Chlornatrium erhielt ich die Verbindung nicht rein, sondern gemischt mit einem grünen Körper, der sich als Nickeloxydul erwies, und mit geschmolzenen Kügelchen und größern Stücken von metallischem, durch die Feuergase reducirten Nickel. Das Metall war stark magnetisch, während die diamantglänzenden, braungelben Krystalle, die dem Mangansalz gleichen, unmagnetisch sind und wahrscheinlich aus wolframsaurem Nickeloxydul, von der Formel NiO , WO^3 , bestehen, wie es Schultze, der das Salz zuerst darstellte, aber überschüssiges Chlornickel anwendete, angiebt. Neben diesen mit braungelbem Lichte unter dem Mikroskop durchsichtigen Krystallen fanden sich noch farblose, spitze Quadratoctaëder, die im polarisirten Licht bei gekreuzten Nicols schöne Farben zeigten. Als ich bei einem zweiten Versuch einen großen Ueberschuß von wolframsaurem Natron anwendete, nämlich 6 Th. desselben mit 1 Th. Chlornickel und 6 Th. Chlornatrium zusammenschmolz, erhielt ich beim Lösen der Schmelze wieder metallisches Nickel, wenig Nickeloxydul und statt der braunen Nadeln dunkle, metallglänzende, kleine und dicke Krystalle, die gut ausgebildet besonders an den Tiegelwänden saßen. Sie hatten völlig die Form und das Ansehen des Kobaltsalzes, haben also wahrscheinlich auch dieselbe Zusammensetzung. Einer Analyse wurde das Product als Gemenge nicht unterworfen.

19) ZnO , WO^3 .

Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natron, 2 Th. Zinkchlortür und 2 Th. Chlornatrium erhält man weiße und braune Krystalle. Die erstern, welche die Hauptmasse bilden, bestehen aus Aggregaten von kleinen Krystallen, die sich nach Art des Desmins oder Stilbits farbenförmig zusammengruppirt haben, sind sehr spröde

seidenglänzend. Die braunen Krystalle, welche besser krystallisirt sind, verdanken ihre Farbe einer Spur Eisen. Geuther und Forsberg beschreiben das Salz als dem quadratischen System angehörig; ich fand jedoch, daß die Krystalle in ihrer Gestalt dem wolframsauren Manganoxydul am ähnlichsten sind. Mit braungelbem Lichte durchsichtig, werden sie bis 10^{mm} lang und bis 1^{mm} dick. Ein Präparat aus 1 Th. wolframsaurem Natron, 4 Th. Chlorzink und 4 Th. Kochsalz lieferte keine bessern Krystalle.

1,2575 Gr. der Verbindung, mit Salzsäure zersetzt, lieferten 0,328 Gr. geglühtes Zinkoxyd.

1,345 Gr. desselben Präparates, ebenso behandelt, gaben 0,4755 Gr. Zinkoxyd.

	Berechnet		Gefunden
Zn O	= 40,53 =	25,88	26,08 25,77
W O ³	= 116 =	84,12	— —
Zn O, W O ³ = 156,53 = 100,0			25,93 im Mittel

20) CdO, W O³.

Diese Verbindung, nach Geuther's und Forsberg's Vorschrift aus 4 Th. wolframsaurem Natron, 11 Th. Chlorcadmium und 16 Th. Chlornatrium dargestellt, bildet ein seidenglänzendes, hellcanariengelbes, feines Pulver, mit einem Stich ins Röthliche; ferner kommen einzelne, größere Krystalle von rother Farbe und völlig von der Form des Zinksalzes vor. Das feine Krystallpulver besteht meist aus mikroskopischen Rhombenocäedern mit schwacher Abstumpfung der Seitenkanten.

1,6045 Gr. des Salzes, durch Salzsäure zersetzt, lieferten 0,5685 Gr. Cadmiumoxyd.

1,320 Gr. der Verbindung, mit kohlsaurem Natron aufgeschlossen, gaben 0,4685 Gr. Cadmiumoxyd.

	Berechnet		Gefunden
Cd O	= 64 =	35,55	35,43 35,5
W O ³	= 116 =	64,45	— —
Cd O, W O ³ = 180 = 100,0			35,465 im Mittel

21) PbO , WO^3 .

Durch Schmelzen von amorphem, auf nassem Wege dargestelltem, wolframsaurem Bleioxyd mit wolframsaurem Natron erhält man ein feines, sandiges, undeutlich krystallisiertes Pulver von wolframsaurem Bleioxyd.

22) *Wolframsaures Zinnoxydul.*

Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natron mit 3 Th. Zinnchlorür bleibt ein braunes, stark schimmerndes Pulver nach dem Lösen der Schmelze im Wasser zurück. Aufser den braunen Krystallen, die wahrscheinlich bisher noch nicht bekanntes, wolframsaures Zinnoxydul sind, finden sich noch weisse und schwarze Krystalle. Einer Analyse wurde das Product als Gemenge nicht unterworfen.

23) $2(\text{CuO}, \text{WO}^3) + \text{Cu}^2\text{O}, \text{WO}_3$.

Schultze versuchte zuerst durch Schmelzen von Kupferchlorür mit wolframsaurem Natron und Kochsalz wolframsaures Kupferoxydul darzustellen, erhielt hierbei jedoch nur ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen.

Als ich 1 Atom wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd mit 1 Atom wolframsaurem Natron zusammenschmolz, restirte eine braunrothe Schmelze, die beim Lösen in Wasser hellbraunrothes, ein unter dem Mikroskop fast ganz homogen erscheinendes, krystallinisches Pulver zurückliefs. Dasselbe wurde von Salpetersäure leicht oxydirt unter Entwicklung von Stickoxydgas.

1,185 Gr. der Verbindung, mit Salpetersäure befeuchtet und getrocknet, dann mit kohlensaurem Natron geschmolzen, lieferten 0,3693 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,29488 Gr. metallischem Kupfer und 0,07442 Gr. Sauerstoff.

1,340 Grm. derselben Verbindung, ebenso behandelt, gaben 0,4212 Gr. Kupferoxyd, entsprechend 0,3363 Gr. Kupfer und 0,0841 Gr. Sauerstoff.

Berechnet

$$2 \text{ Cu} = 126,8 = 25,43$$

$$3 \text{ O} = 24 = 4,81$$

$$3 \text{ WO}^3 = 348 = 69,76$$

$$2(\text{Cu O, WO}^3) + \text{Cu}^2\text{O, WO}^3 = 498,8 = 100,0$$

Gefunden.

$$24,9 \qquad 25,1$$

$$5,34 \qquad 5,14$$

$$\text{—} \qquad \text{—}$$

$$25,0 \text{ und } 5,24 \text{ im Mittel.}$$

24) Ag O, WO_3 .

Durch Schmelzen des amorphen, auf nassem Wege dargestellten, wolframsauren Silberoxydes und Erkalten, erhält man eine gelbe, sehr krystallinische Masse, in welcher sich Höhlen befinden, die mit glänzenden, quadratischen Prismen und Quadratoctaëdern ausgekleidet sind.

VII. Ueber die Darstellung von metawolframsaurem Baryt.

Unter allen metawolframsauren Salzen ist das des Baryts ausgezeichnet durch seine Fähigkeit leicht und gut zu krystallisiren. Es läßt sich in Folge dessen leicht rein darstellen und bildet den Ausgangspunkt für die Bereitung von andern metawolframsauren Salzen. Zur Darstellung von größern Mengen des Salzes eignet sich der Weg, den Scheibler¹⁾ angegeben hat, am besten; kleinere Mengen bereitet man, besonders wenn man nicht reines Wolframsäurehydrat vorrätig hat, am besten mit Hülfe von Phosphorsäure, wie ich weiter unten genauer angeben werde. Bereitet man das Salz nach der Scheibler'schen Methode durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in eine kochende Lösung des Salzes $3 \text{ Na O, } 7 \text{ WO}^3 + 16 \text{ aq}$, so kann man, nach Ueberführung der gewöhnlichen Wolframsäure in die Metawolframsäure und nach dem Filtriren des weißen, unlöslichen Rückstandes sogleich zur Flüssigkeit die berech-

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 83, S. 301.

nete Menge von Chlorbaryum setzen, und hat nicht nöthig, das metawolframsaure Natron zuerst krystallisiren zu lassen, eine Operation, die viel Zeit in Anspruch nimmt und doch keine grofse Sicherheit im Betreff der Reinheit des Salzes gewährt. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist der metawolframsaure Baryt meistens völlig rein. Beim Hinzufügen des gelben Wolframsäurehydrates zu der kochenden Lösung des Natronsalzes geht die gelbe Farbe desselben sogleich in eine weifse über, und nach Scheibler soll der weifse, unlösliche Niederschlag Wolframsäurehydrat seyn, welcher Meinung ich jedoch nicht beipflichten kann, denn der weifse Niederschlag ist natronhaltig und stellt vielmehr ein amorphes, in Wasser völlig unlösliches, wolframsaures Natron dar, dem auf Grund der unten folgenden Analysen wohl die Formel $\text{NaO}, 3\text{WO}^3 + 3\text{aq}$ zukommt. Dafs der Niederschlag nicht reines Wolframsäurehydrat seyn kann, zeigt auch folgende Betrachtung: Ein Atom saures wolframsaures Natron braucht nach dem Schema:

fünf Atome Wolframsäurehydrat, um in drei Atome metawolframsaures Natron überzugehen, und es müfste sich hierbei alle zugesetzte Wolframsäure klar lösen oder, falls diefs nicht der Fall ist, könnte auch noch nicht alles Natronsalz in metawolframsaures übergegangen sein. Bei Anstellung des Versuchs mit 750 Gr. wolframsaurem Natron und 443 Gr. Wolframsäurehydrat ergab es sich jedoch, erstens, dafs ein bedeutender Theil der Wolframsäure ungelöst blieb und zweitens, dafs dennoch sämtliches Salz völlig in metawolframsaures übergegangen war. Diese Ueberführung kann aber allein nur dadurch geschehen, dafs der Lösung Natron entzogen wird, welches in den Niederschlag übergeht. Zur weiteren Untersuchung wurde derselbe deshalb abfiltrirt, acht Mal mit Wasser gewaschen, wobei er die drei letzten Male milchig wurde; dann, da er die Filterporen verstopfte, durch Einkochen in einer Por-

cellanschale vom größten Theil des Wassers befreit und schliesslich in der Röhre des Stubenofens bei 45° bis 50° C. getrocknet. Die Gesamtmenge betrug etwa 150 Gr. Der weisse, ins Bläuliche ziehende, völlig amorphe und sehr voluminöse Niederschlag ist in Wasser und starkem Ammon unlöslich oder äusserst schwer löslich; starke Natronlauge dagegen löst ihn leicht; Säuren färben ihn gelb, wahrscheinlich durch Entziehung des Natrons. Bei der Analyse wurde das Wasser in dem bei 50° C. getrockneten Niederschlag durch Glühen bestimmt; der Rückstand, der weiss bleibt, alsdann durch zwei- bis dreimaliges Abdampfen mit Salzsäure zersetzt; nach Verjagung derselben bei 120° bis 125° C. das gebundene Chlor mittelst titrirter Silberlösung bestimmt und, da sowohl reines Natronsalz als Wolframsäurehydrat angewendet waren, auf Natron berechnet.

3,1895 Gr. des Niederschlags verloren beim Glühen 0,2345 Gr. und erforderten 70,4 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,21824 Gr. Natron.

1,221 Gr. verloren 0,088 Gr. beim Glühen und erforderten 27,7 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,08587 Gr. Natron.

	Berechnet	Gefunden
NaO = 31 =	7,63	6,84 7,03
3 WO ³ = 348 =	85,72	— —
3 aq = 27 =	6,65	7,35 7,20
NaO, 3 WO ³ + 3aq = 406 =	100,0	6,935 u. 7,27 im Mittel.

Die Formel NaO, 4 WO³ + 4aq erfordert 5,84 Proc. Natron und 6,78 Proc. Wasser. Doch scheint mir die obige angenommene Formel den Werthen besser zu entsprechen, wenn man bedenkt, daß der Wassergehalt durch hygroscopische Eigenschaft des Salzes leicht etwas zu hoch, der Natrongehalt dagegen durch etwaige freie, beigemengte Wolframsäure zu niedrig gefunden werden kann.

Zur Darstellung von kleineren Mengen metawolframsaurer Baryterde habe ich einen Weg gefunden, der besonders dann angenehm ist, wenn man kein reines Wolfram-

säurehydrat vorrätig hat. Phosphorsäure fällt bekanntlich die Lösungen der gewöhnlichen Wolframsäure nicht, hindert jedoch auch, wie ich fand, die Fällung derselben durch andere starke Säuren völlig durch Ueberführung der gewöhnlichen Modification in die metawolframsäure. Ebenso wie Phosphorsäure wirkt ein Gemisch von gewöhnlich phosphorsaurem Natron mit Salzsäure, und ich wandte deshalb ein solches Gemisch stets statt der reinen Phosphorsäure an. Um die Menge Phosphorsäure zu finden, welche nöthig ist, um die Fällung von Wolframsäure durch andere Säuren zu verhindern, wurden 30 Gr. des Salzes 3NaO , $7\text{WO}^3 + 16\text{aq}$ in Wasser gelöst, und nach und nach eine Lösung von phosphorsaurem Natron zugegeben, bis auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung mehr entstand. Nach Zusatz von 24 CC. entstand noch ein Niederschlag, der sich, nachdem 27,5 CC. phosphorsaures Natron hinzugefügt war, nicht mehr zeigte. Nun gaben 5 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons im Platintiegel abgedampft und geglüht 0,5075 Gr. pyrophosphorsaures Natron, und für obigen Versuch berechnen sich daraus 7,54 Gr. gewöhnlich phosphorsaures Natron oder 1,49 Gr. wasserfreie Phosphorsäure. 1 Atom des sauren wolframsauren Natrons würde also 52,5 Th. PO^5 gebrauchen, oder 4 Atome desselben 213 Th. $\text{PO}^5 = 3\text{Atome PO}^5$ in runder Summe. Unter der Annahme, daß die Phosphorsäure durch Entziehung von Natron wirkt, und sich gewöhnlich phosphorsaures Natron bildet, würde folgendes Schema den Vorgang verdeutlichen.

d. h. etwas Phosphorsäure muß überschüssig seyn, um die Umwandlung zu vollbringen. Es kann scheinen, als ob man die 5 Atome Phosphorsäure, welche zur Bildung von phosphorsaurem Natron nöthig sind, durch eine andere Säure etwa durch 10 Atome Salzsäure ersetzen könnte, aber der Versuch beweist, daß, wenn nur 1 Atom Phosphorsäure angewendet wird und statt der übrigen eine an-

dere Säure, die Umwandlung nicht vollständig ist, ja, dafs sogar noch bei Anwesenheit von 5 Atomen Phosphorsäure nicht alle Wolframsäure in die lösliche Modification übergeführt ist. Da aus 4 Atomen Natronsalz sieben Atome metawolframsaures Natron entstehen, so braucht man auch zur Zersetzung derselben 7 Atome krystallisirtes Chlorbaryum und man nimmt lieber etwas mehr. Diefs giebt folgende Verhältnisse:

42 Th. Natronsalz, von der Formel $3\text{NaO}, 7\text{WO}^3 + 16\text{aq}$, 15 Th. gewöhnlich phosphorsaures, krystallisirtes Natron, 15 CC. Salzsäure von der Dichte 1,12 werden in 100 CC. Wasser gelöst und aufgeköcht, dann 9 Th. in Wasser gelöstes, krystallisirtes Chlorbaryum hinzugesetzt, vom weissen Niederschlag abfiltrirt und zum Krystallisiren eingedampft. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist der metawolframsaure Baryt völlig rein. Die erste Mutterlauge dampft man zweckmäfsig auf die Hälfte ein, wobei Salzsäure fortgeht und man noch eine ziemlich bedeutende Quantität Barytsalz erhält. Beim Umkrystallisiren ist gewöhnlich der erste Anschufs der ersten Krystallisation bereits von Phosphorsäure frei. —

Was den Wassergehalt des metawolframsauren Baryts anbelangt, so fand ich, dafs er aus heifser Lösung angeschossen etwas weniger Wasser enthält, als die Scheibler'sche Formel $\text{BaO}, 4\text{WO}^3 + 9\text{aq}$ verlangt. Derselbe entspricht alsdann genau der Formel $2(\text{BaO}, 4\text{WO}^3) + 17\text{aq}$, hält also $\frac{1}{2}$ At. weniger. Die folgenden Analysen sind sämmtlich mit einem durch Phosphorsäure erhaltenen, aus heifsen Lösungen krystallisirten Salz angestellt.

2,0942 Gr. verloren beim Glühen 0,2632 Gr. = 12,57 Proc. Wasser.

Ein Salz von anderer Krystallisation:

2,553 Gr. verloren beim Glühen 0,3160 Gr. = 12,38 Proc. Wasser.

3,1425 Gr. verloren beim Glühen 0,3900 Gr. = 12,41 Proc. Wasser.

Ein drittes Salz:

1,720 Gr. verloren beim Glühen 0,2155 Gr. = 12,53
Proc. Wasser.

1,011 Gr. verloren beim Glühen 0,127 Gr. = 12,56
Proc. Wasser.

Berechnet				
$2(\text{Ba O}, 4 \text{WO}^3) = 1081 = 87,46$				
$17 \text{ aq} = 153 = 12,54$				
<hr/>				
$2(\text{Ba O}, 4 \text{WO}^3 + 17 \text{ aq}) = 1134 = 100,0$				
Gefunden				
—	—	—	—	—
12,57	12,38	12,41	12,53	12,56
<hr/>				
12,49 im Mittel				

Dagegen hält das aus kalter Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Salz genau 9 At. Wasser oder 13,03 Proc. 2,8595 eines solchen Salzes verloren beim Glühen 0,371 Gr. oder 13,00 Proc. Wasser.

VIII. Wolframoxydverbindungen.

Als ich zur Darstellung der Wöhler'schen Verbindung $\text{NaO}, \text{WO}^3 + \text{W}^2\text{O}^5$ 10 Th. saures wolframsaures Natron mit 1 Th. Zinnfeile zusammenschmolz, erhielt ich die Verbindung nicht wie gewöhnlich in goldgelben Würfeln, sondern in kupferrothen, stark glänzenden Krystallen, die jedoch beim Erhitzen die goldgelbe Färbung annehmen. In größern Krystallen erhielt ich ferner dieselbe Verbindung, als ich zur Darstellung der Scheibler'schen ¹⁾ Oxydverbindung $\text{NaO}, \text{WO}^3 + 2 \text{W}^2\text{O}^5$ einen elektrischen Strom durch geschmolzenes saures wolframsaures Natron leitete. Neben dem blauen Tafeln der letzteren Verbindung, die in überwiegender Menge auftrat, bildeten sich auch, besonders von der Oberfläche des geschmolzenen Salzes aus kupferrothe Würfel und Octaëder der Wöhler'schen Verbindung. Anscheinend dieselbe Verbindung wie die Scheibler'sche bildet sich, wenn man in geschmolzenes saures wolframsaures Natron einen Eisendraht stellt; von ihm aus

1) Journ. für pract. Chem. Bd. 83, S. 322.

beginnt die Bildung von blauen Krystallen, die ich jedoch bis jetzt in zu geringer Menge erhalten habe, um sie einer Analyse unterwerfen zu können. Eine neue Oxydverbindung

erhielt ich bei den Versuch, eine der Scheibler'schen Natronverbindung analoge Kaliverbindung darzustellen. Durch geschmolzenes, im Platintiegel befindliches, saures wolframsaures Kali wurde der starke Strom von sechs grossen Zink-Eisen-Elementen geleitet. An der Anode, die aus einem Platindraht bestand, schied sich sogleich ein in Nadeln schön krystallisirter Körper ab, während sich an den Wänden des Platintiegels Sauerstoffgas in ziemlicher Menge entwickelte. Von Zeit zu Zeit wurde der Platindraht von den Krystallen befreit; schliesslich die ganze Schmelze ausgegossen und durch Auskochen des Platintiegels mit Wasser und Natronlauge noch eine neue Menge von am Boden befindlichen Krystallen erhalten. Durch 9 bis 10 stündige Einwirkung des elektrischen Stromes gewann ich ungefähr 35 Gr. der Verbindung, welche durch wiederholtes, abwechselndes Kochen mit starker Natronlauge und Salzsäure, wobei die Krystalle durchaus nicht angegriffen werden, gereinigt wurde. Sie besteht aus Krystallen, die quadratische Prismen bilden, welche mit Endfläche und oft auch aus mit einem auf die Prismenflächen aufgesetzten Octaëder versehen sind, das letztere ist jedoch fast immer sehr bauchig und krumm, während die Prismenflächen sehr glatt und glänzend sind. Die Krystalle erreichen eine Länge bis 10^{mm} und eine Dicke von 1^{mm} ; ihre Farbe gleicht der des sublimirten Indigos, doch ist der Kupferglanz etwas stärker; ihr Pulver ist tief indigblau mit geringem Kupferschein. Sie sind durch Säuren, auch Flusssäure, und wässrige Alkalien unangreifbar; beim Glühen oxydiren sie sich in feingepulvertem Zustande leicht unter Erglimmen zu gelber Wolframsäure, und wird 1 bis 1,5 Gr. in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden völlig oxydirt, so dass diese Methode, sie aufzuschmelzen, die bequemste ist. Die Scheibler'sche Verbindung oder

vielmehr die nach seiner Vorschrift dargestellte Natronverbindung, die ich nicht analysirt habe, oxydirt sich beim Erhitzen eben so leicht. Die Krystalle der Kaliverbindung haben das specifische Gewicht 7,60, denn

4,4345 Gr. verloren in Benzin 0,5595 Gr. entsprechend 0,6582 Gr. in Wasser, also ist ihre Dichte 7,605.

4,502 Gr. verloren unter Benzin 0,504 Gr. entsprechend 0,593 unter Wasser, also beträgt ihre Dichte 7,592.

Da die Verbindung nur Kali und Wolframoxydationsstufen halten konnte, weil das Kalisalz 3KO , 7WO^3 völlig rein angewendet worden war, so wurde zur Analyse erstens die Sauerstoffmenge bestimmt, welche die Verbindung beim Glühen aufnahm, und zweitens in dem so erhalten Product das Kali bestimmt, indem dasselbe 2 bis 3 mal mit Salzsäure, zuletzt bei 120° bis 125° C. abgedampft, und das entstandene Chlorkalium mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung titrirt wurde. Dafs in der Verbindung unbedingt Wolframoxyd WO^3 und nicht blaues Oxyd W^2O^3 enthalten ist, geht daraus hervor, dafs das letztere beim Uebergang in Wolframsäure nur 3,57 Proc. Sauerstoff aufnimmt, die Verbindung jedoch 5,33 Proc. Sauerstoff aufnahm. Die beiden fast mit einander übereinstimmenden Kalimengen geben einen Ueberschuß von 0,277 Proc. KO , der vielleicht daher rührt, dafs die Krystalle eine Spur Schmelze mit einschließen. Das Trocknen des feinen Krystallpulvers geschieht am besten nicht viel über 100° , da es sich ziemlich leicht in höherer Temperatur oxydirt.

a) 1,3435 Gr. der Verbindung nahm beim Glühen zu um 0,0711 Gr. = 5,30 Proc. Sauerstoff.

b) 1,091 Gr. der Verbindung nahm beim Glühen zu um 0,0585 Gr. = 5,36 Proc. Sauerstoff.

c) 2,503 Gr. oxydirter Verbindung, entsp. 2,3608 Gr. nicht oxydirter Substanz, erforderten 5,4 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,02538 Gr. Kali oder 1,072 Proc.

d) 6,2075 Gr. oxydirter Verbindung, entsp. 5,8938 Gr. nicht oxydirter Substanz, erforderten 13,6 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,06392 Gr. Kali oder 1,083 Proc.

Nach der Formel $\text{KO}, \text{WO}^3 + 4 \text{WO}^3$ mußte die Verbindung 4 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Wolframsäure überzugehen oder 5,36 Proc. Sauerstoff. Im Mittel aus den Versuchen *a*) und *b*) nimmt sie 5,33 Proc. Sauerstoff auf. Nach der Formel enthält sie 0,80 Proc. Kali, statt dessen im Mittel 1,078 gefunden sind.

Bei der Einwirkung von metallischem Zink auf geschmolzene wolframsaure Salze von der Formel $3\text{RO}, 7\text{WO}^3$ findet eine heftige Reaction statt. Bei Anstellung des Versuchs mit saurem wolframsaurem Natron erhielt ich dadurch eine wahrscheinlich neue Verbindung, denn nach dem Auskochen der Schmelze mit Königswasser und starker Natronlauge blieb eine in Prismen krystallisirte Verbindung zurück, die mit keiner mir bekannten übereinstimmt, die ich bis jetzt jedoch in zu geringer Menge erhalten habe, um sie analysiren zu können.

V. *Experimentelle und theoretische Untersuchung über die Gleichgewichtsfiguren einer flüssigen Masse ohne Schwere; von J. Plateau.*

Siebente Reihe ¹⁾).

Neues Studium der Glycerinflüssigkeit; weit sicherere und wirksamere Darstellungsweisen als die älteren. — Theorie der Erzeugung flüssiger Lamellen (Fortsetzung); Anwendungen. — Verschiedene Arten von flüssigen Lamellen. — Theorie der Erzeugung flüssiger Fäden. — Allgemeines Princip der Darstellung von Flächen von nullgleicher mittlerer Krümmung im Laminarzustand.

Zur Zeit der Veröffentlichung meiner fünften Reihe hatte ich viele Versuche gemacht, die beste Darstellungsweise

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. IV, T. VIII, p. 362.* Ein vom Verf. gemachter Auszug aus der vollständigen Abhandlung in den *Mém. de Bruxelles T. XXXVI.* Siehe hinsichtlich der früheren Reihen S. 149 dieses Bandes,