Beurtheilende keinen wesentlich höheren Hitzegrad als Gusstahlschmelzhitze anwendet.

Einleuchtend ist, dass für die Praxis und deren Zwecke in vielen Fällen dieser relative Standpunkt genügt, wozu häufig noch ökonomische, locale oder gewisse technisch-praktische Verhältnisse als bestimmend kommen, und daher andere Fragen maassgebend sind. Die technisch-praktische Frage, wie verhalten sich die basischen Thonsilicate im Gegensatze zu den neutralen und den sauren, zu anderen Flüssen, ist gleichfalls, wie wichtig sie auch ist, eine relative.

Modificiren ferner die sogenannten flussbildenden Bestandtheile die Güte eines feuerfesten Thones, so sind sie nur in *beschränkter Weise entscheidend*.

Fragt man dagegen *absolut* und abgesehen von *nur relativen* Beschränkungen, welches Thonsilicat hält den *höchsten* und *andauerndsten* Hitzegrad aus, ohne zu schmelzen, so ist positiv zu antworten: *dasjenige, welches den grössten Thonerdegehalt hat*.

So ist das basische Thonsilicat strengflüssiger als das neutrale (einfache), und das saure ist leichtflüssiger als das neutrale.

Ehrenbreitstein am Rhein, den 10. August 1863.

IV.

Ueber das gelbe und weisse Hydrat der Wolframsäure.

Von
C. D. Braun.

Vor mehreren Jahren hatte ich Gelegenheit, in dem Laboratorium des Herrn Professor Otto in Braunschweig mich mit dem Studium der Wolframsäure zu befassen, und machte schon damals die Beobachtung, dass das weisse

wie das gelbe Hydrat der Wolframsäure nach andauerndem Trocknen über Schwefelsäure gleiche Zusammensetzung besitzen, nämlich auf 1 Aeq. WO_3 1 Aeq. HO enthalten. Die damals nicht weiter fortgesetzten Untersuchungen habe ich später wieder aufgenommen und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

A. Riche*) giebt schon an, dass das aus den Alkalisalzen durch Säuren in der Kälte gefällte weisse Wolframsäurehydrat lufttrocken die Zusammensetzung $\text{WO}_3, 2.\text{HO}$ besitzt, und diese Beobachtung fand ich auch vollkommen bestätigt. Zur Analyse wurde das längere Zeit an der Luft getrocknete Hydrat mehrmals zwischen Filtrirpapier ausgepresst.

0,419 Grm. lieferten im Platintiegel über einer Bunsen'schen Gaslampe geglüht 0,3625 Grm. Wolframsäureanhydrid als Rückstand und gaben 0,0565 Grm. Wasser ab.

0,681 Grm. gaben 0,091 Grm. Wasser und hinterliessen 0,59 Grm. Rückstand.

0,500 gaben 0,066 Grm. Wasser und 0,434 Grm. Rückstand.

Aus diesen Versuchen berechnet sich für das lufttrockne, weisse Hydrat die Formel $\text{WO}_3, 2.\text{HO}$.

Berechnet**).				Gefunden.		
				I.	II.	III.
WO_3	1	117,4	86,71	86,52	86,64	86,80
HO	2	18,0	13,29	13,48	13,36	13,20
		135,4	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird das lufttrockne, weisse Wolframsäurehydrat 14 Tage im Trockenbade über englische Schwefelsäure gesetzt, so entzieht die Schwefelsäure noch 1 Aeq. Wasser und es hinterbleibt das Hydrat WO_3, HO , wie folgende Versuche zeigen:

1,5248 Grm. des so getrockneten Hydrates gaben beim Glühen 0,1028 Grm. Wasser ab und hinterliessen 1,422 Grm. gelbes Anhydrid.

*) *Ann. de chim. et de phys.* L, 5.

**) Das Aequivalentgewicht des Wolframs wurde nach der Bestimmung von Bernoulli zu 93,4 angenommen.

0,930 Grm. lieferten 0,065 Grm. Wasser.

0,734 „ „ 0,052 „ „

Berechnet.				Gefunden.		
				I.	II.	III.
WO ₃	1	117,4	92,88	93,26	93,01	92,92
HO	1	9,0	7,12	6,74	6,99	7,08
		126,4	100,00	100,00	100,00	100,00

Im Mittel wurde der Gehalt an Wasser somit zu 6,94 p.C. gefunden. Das auf diese Weise erhaltene Hydrat hat daher ganz dieselbe Zusammensetzung wie das lufttrockne gelbe Hydrat der Wolframsäure, es unterscheidet sich von diesem nur durch seine Farbe. Lässt man dieses weisse Wolframsäurehydrat auch noch längere Zeit, Wochen, ja Monate über Schwefelsäure stehen, so vermag diese kein Wasser mehr zu entziehen. Zur Entscheidung der Frage, ob das gelbe lufttrockne Wolframsäurehydrat über Schwefelsäure im Trockenbade noch Wasser abgibt, habe ich, verschiedene Versuche angestellt:

2,168 Grm. wurden mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet und dann geglüht; es hinterblieben 2,004 Grm. gelbes Anhydrid und traten 0,164 Grm. Wasser aus.

1,350 Grm. 8 Tage über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 1,251 Grm. WO₃ und 0,099 Grm. HO.

1,003 Grm. lieferten nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,930 Grm. WO₃ und 0,073 Grm. HO.

0,907 Grm. gaben 0,837 Grm. WO₃ und 0,070 HO.

Hieraus geht hervor, dass dem gelben Hydrate im Schwefelsäuretrockenbade kein Wasser mehr entzogen wird, denn nach der Analyse hatte das getrocknete gelbe Hydrat die Zusammensetzung: WO₃,HO, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Berechnet.				Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
WO ₃	1	117,4	92,88	92,43	92,67	92,72	92,28
HO	2	9,0	7,12	7,57	7,33	7,18	7,72
		126,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird dieses gelbe Hydrat jedoch längere Zeit einer Temperatur von 100–110° C. ausgesetzt, so giebt es noch $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser ab und es entsteht ein Wolframsäurehydrat,

welches auf 2 Aeq. Wolframsäure 1 Aeq. Wasser enthält:
 $2.WO_3 + HO$.

3,986 Grm. lieferten so bei 100—110° C. getrocknet ein Hydrat, welches 3,811 Grm. von der angewandten Menge betrug; geglüht gab dieses noch 0,147 Grm. Wasser ab.

2,500 Grm. auf gleiche Weise behandelt, hinterliessen bei 100—110° C. 2,410 Grm., welche beim Glühen noch 0,091 Grm. Wasser verloren.

Das weisse Wolframsäurehydrat, $HO.WO_3$, verhält sich ganz analog. Bei der angegebenen Temperatur getrocknet, entsteht ebenfalls gelbes Wolframsäurehydrat von der Formel: $2.WO_3 + HO$.

0,850 Grm. des bei 100—110° C. getrockneten weissen Hydrates lieferten beim Glühen 0,031 Grm. Wasser und hinterliessen 0,819 Grm. Wolframsäureanhydrid (II).

Berechnet.				Gefunden.		
				I.	II.	
WO ₃	2	234,8	96,31	96,15	96,23	96,35
HO	1	9,0	3,69	3,85	3,77	3,65
				243,8	100,00	100,00

Die gewöhnliche Wolframsäure bildet, wie sich aus diesen Untersuchungen ergibt, vier Hydrate:

- 1) Weisses Wolframsäurehydrat, $2.HO.WO_3$.
- 2) " " $HO.WO_3$.
- 3) gelbes " $HO.WO_3$.
- 4) " " $HO.2.WO_3$.

Diesen Hydraten entsprechen auch verschiedene Salze der Wolframsäure. So kennen wir z. B. die im rhombischen Systeme krystallisirenden Salze des Kobalts und Nickels, von der Formel $CoO.WO_3$ und $NiO.WO_3$ (H. Schultze) etc., welche also dem Hydrate $HO.WO_3$ entsprechen, ferner das bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von einfach-wolframsaurem Kali sich in perlmutterglänzenden Krystallen abscheidende saure wolframsaure Kali, von der Formel $KO.2.WO_3 + 3.HO$ (Riche), welches also die dem zweiten gelben Hydrate $HO.2.WO_3$ entsprechende Kaliverbindung darstellt.

Wiesbaden, im December 1863.