

Procentgehalt von 98,5 % schliessen liess. Die Unsicherheit der genauen Bestimmung des Wassergehaltes im Glycerin nach dieser Methode wurde aber erst neuerdings durch W. Lenz hervorgehoben und diesem wichtigen Umstande in seiner interessanten Arbeit über Gehaltsbestimmung des Glycerins entsprechend Rechnung getragen.

Durch diese vorläufige Mittheilung wollte ich hauptsächlich erzielen, mir das weitere Studium der hier angedeuteten Methode zu sichern.

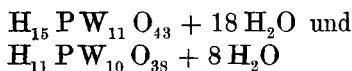
Ueber Phosphorwolframsäure;

von

Max Sprenger.¹⁾

In den „Ber. der chem. Gesellsch. zu Berlin“, Jahrgang 5, S. 801 finden sich die ersten Angaben über Phosphorwolframsäuren.

Scheibler entdeckte zwei verschiedene Phosphorwolframsäuren, deren Zusammensetzung er durch die Formeln:



ausdrückte, jedoch unter Vorbehalt.

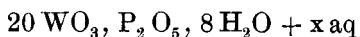
Von diesen Säuren krystallisirt die erstere nach Scheibler in leicht verwitternden, prachtvoll diamantglänzenden Octaëdern, die letztere scheinbar in Würfeln.

Weiter veröffentlichte W. Gibbs unter dem 15. Juni 1877 in den „Ber. d. chem. Gesellsch. zu Berlin“, Jahrgang 10, S. 1385 einen Artikel über complexe anorganische Säuren, darunter auch über Phosphorwolframsäure.

Gibbs hatte nur eine Phosphorwolframsäure untersucht,

¹⁾ Vom Verf. eingesandter Auszug aus seiner Inaugural-Dissertation.

welcher nach seinen Untersuchungen, die allerdings nicht systematisch durchgeführt sind, die Formel:



zukommt.

Sowohl Scheibler als auch Gibbs gehen bei ihren Untersuchungen von den Natriumsalzen der Säuren aus. Ueber den Gang der Analyse und über die Trennung von Phosphorsäure und Wolframsäure, die besondere Schwierigkeiten bietet, findet sich nichts angegeben.

Mir war es wichtig, bei meinen Untersuchungen nicht von den Salzen, sondern von der Säure selbst auszugehen.

Die zur Untersuchung verwendete Säure wurde auf folgende Weise dargestellt:

Aus der Lösung des ziemlich schwer löslichen, wiederholt umkrystallisirten und auf seine Reinheit untersuchten Ammoniumwolframiats wurde mittelst einer filtrirten Lösung von Bariumhydroxyd das unlösliche Bariumwolframat gefällt. Die Lösung des Bariumhydroxyds wurde in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln in die in einem grossen Rundkolben befindliche Lösung des Ammoniumwolframiats eingetragen.

Nachdem das Bariumwolframat sich gesetzt, wurde die überstehende Flüssigkeit abgehebert, und der Niederschlag so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die Nessler'sche Lösung die Abwesenheit von Ammoniak nachwies.

Zur Bereitung des Bariumwolframiats wurde das Ammonium-, nicht das Natriumwolframat verwendet, weil sich das Ammoniak viel leichter und vollständiger auswaschen lässt, als die Alkalien.

Zu dem rein ausgewaschenen, in wenig Wasser suspendirten Bariumwolframat wurde verdünnte Phosphorsäure gesetzt — in einer Menge, die vollkommen ausreichend wäre, wenn man von der Phosphorwolframsäure eine der Phosphormolybdänsäure analoge Zusammensetzung voraussetzte, — und dann der Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt und mit einem kleinen Ueberschuss derselben längere Zeit erwärmt.

Durch abwechselndes, tropfenweises Zusetzen von Ba-

rytwasser und Schwefelsäure lässt sich der Ueberschuss an letzterer auf ein Minimum reduciren.

Ein Ueberschuss an Baryt ist zu vermeiden, weil das Bariumsalz der Säure in Wasser leicht löslich ist und somit in Lösung bleiben würde.

Um die Lösung der Phosphorwolframsäure zu concentriren, wurde sie unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Setzt man keine Salpetersäure zu, so färbt sich die Lösung durch theilweise Reduction blaugrau.

Wird die Lösung über eine gewisse Concentration hinaus eingedampft, so zersetzt sich die Säure beim Erkalten unter Abscheidung weisser, schleimiger Wolframsäure, $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde die Lösung schliesslich im Vacuum eingengt.

Die Säure krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, grossen, diamantglänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen und an der Luft schnell verwitternden Krystallen, die dem regulären System angehören. Meist sind es Octaëder. Diese so erzeugten Krystalle enthielten noch etwas Salpetersäure und wurden, nachdem sie einzeln durch schnelles Abspülen in reinem Wasser von anhängender Mutterlauge befreit waren, noch einmal umkrystallisirt.

Um die umkrystallisirte Säure von Mutterlauge zu reinigen und sie zu trocknen, wurden die Krystalle möglichst schnell in ein starkes, am unteren Ende in $\frac{1}{4}$ seiner Länge kurz ausgezogenes Glasrohr gebracht, welches an einer ca. 2 M. langen Schnur befestigt war, und durch horizontales Schwenken des Rohres abgeschleudert. Man erhält so vollkommen trockne Krystalle.

Wie die Analysen von Krystallen verschiedener Grösse nachwiesen, schliessen grosse Krystalle immer etwas Mutterlauge ein; es ist daher nothwendig, zur Analyse kleine, durch gestörte Krystallisation erhaltene Krystalle zu verwenden.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden sorgfältig getrocknete Krystalle schnell in eine gewogene, gut verkorkte

Kugelhöhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und gewogen. Das Kugelrohr wurde vor dem Wägen, da wo man es anfasst, mit einem feuchten Tuche sorgfältig abgeputzt und ca. 30 Min. in die Waage gelegt.

Das Kugelrohr wurde darauf in einem Luftbade allmählich erhitzt, während des Erwärmens getrocknete Luft übergeleitet und das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Zuletzt wurde das Rohr, da die letzten Spuren Wasser sehr festgebunden sind, bis zur schwachen Rothgluth erhitzt.

Die Trennung von Phosphorsäure und Wolframsäure bietet grosse Schwierigkeiten.

Fällt man aus der stark mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure die Phosphorsäure mittelst Magnesiasalz als Magnesiumammoniumphosphat, so geht immer Wolframtrioxyd in den Niederschlag hinein.

In diesem Falle, wo auf $1\text{P}_2\text{O}_5 : 24\text{WO}_3$ und $61\text{H}_2\text{O}$ kommen, wo die Atomgewichte der Componenten der Säure soweit auseinander liegen ($\text{P}_2\text{O}_5 : 24\text{WO}_3 : 61\text{H}_2\text{O} = 142 : 5568 : 1098$), ist es aber nothwendig, die Phosphorsäure bis auf die Tausendstel genau zu bestimmen.

Auch wenn man den Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat durch wiederholtes Fällen ganz rein von Wolframtrioxyd hat, bekommt man kein für die Aufstellung einer Formel hinreichend genaues Resultat.

Als Beleg dafür mögen die beiden folgenden Analysen dienen:

I.

4,2834 Grm. Säure gaben:

0,7067 Grm. H_2O ,

0,1210 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0774$ Grm. P_2O_5 ,

3,4859 Grm. WO_3 .

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

16,50 % H_2O

1,80 „ P_2O_5

81,38 „ WO_3

99,69

422 Sprenger: Ueber Phosphorwolframsäure.

Es verhalten sich also:

$$\begin{array}{r} \text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ \hline 77,4 : 3485,9 : 706,7 \\ \hline 142 : 232 : 18 \\ 0,545 : 15,025 : 39,26 \\ 1 : 27,5 : 72,0 \\ \text{P}_2\text{O}_5, 27,5 \text{ WO}_3, 72 \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

II.

4,1976 Grm. Säure gaben:

0,6936 Grm. H_2O ,

0,1247 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0798$ Grm. P_2O_5 ,

3,4181 Grm. WO_3 .

$$\begin{array}{r} 16,52 \% \text{ H}_2\text{O} \\ 1,90 \text{ ,, } \text{P}_2\text{O}_5 \\ 81,43 \text{ ,, } \text{WO}_3 \\ \hline 99,85 \end{array}$$

Es verhalten sich demnach:

$$\begin{array}{r} \text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ \hline 79,8 : 3418,1 : 693,6 \\ \hline 142 : 232 : 18 \\ 0,562 : 14,733 : 38,53 \\ 1 : 26,2 : 68,5 \\ \text{P}_2\text{O}_5, 26 \text{ WO}_3, 68,5 \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

I.

II.

$$\begin{array}{r} 16,50 \% \text{ H}_2\text{O} \\ 1,80 \text{ ,, } \text{P}_2\text{O}_5 \\ 81,38 \text{ ,, } \text{WO}_3 \\ \text{P}_2\text{O}_5, 27,5 \text{ WO}_3, 72 \text{ H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5, 26 \text{ WO}_3, 68,5 \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

Obgleich die gefundenen Procentzahlen in beiden Analysen nahezu übereinstimmen, so ergeben sich doch zwei ganz verschiedene Formeln.

Von den Bestimmungen differiren die des Phosphor-pentoxyds am meisten, um $\frac{1}{10} \%$, die des Wassers um $\frac{2}{100}$ und die des Wolframtrioxyds um $\frac{5}{100} \%$. Der Fehler liegt also hauptsächlich an der zu ungenauen Bestimmung der Phosphorsäure. Auch weitere Analysen ergaben trotz sorgfältigen Arbeitens Differenzen für die Phosphorsäure, wie sie für die Aufstellung einer Formel der Säure nicht statthaft sind.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure musste also eine

genauere Methode gewählt werden. Sehr gute Resultate liefert die von Prof. Finkener (Ber. d. chem. Ges. zu Berlin, Jahrg. 1878, S. 1638) angegebene Methode der Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänsäurelösung.

Finkener fällt die Phosphorsäure als Phosphorammiummolybdat und wägt diesen Niederschlag, der, auf die von ihm angegebene Weise behandelt, nur 3,794 % P_2O_5 enthält.

Das Magnesiumpyrophosphat enthält 63,96 % P_2O_5 . Man wägt bei diesem für je 1 Mgrm. P_2O_5 nur 1,6 Mgrm. $Mg_2P_2O_7$, während man beim Phosphorammiummolybdat für je 1 Mgrm. P_2O_5 26,4 Mgrm. wägt; es kommt mithin bei letzterem der Wägungsfehler nicht so in Betracht, wie bei ersterem.

Um bei der Phosphorwolframsäure die Phosphorsäure mittelst Molybdänsäurelösung zu fällen, muss man die Wolframsäure vorher abscheiden, weil Phosphorwolframsäure mit Ammoniak und Ammoniaksalzen, also auch mit dem Ammoniumnitrat der Molybdänsäurelösung einen ähnlichen schwer löslichen Niederschlag giebt, wie Phosphormolybdänsäure.

Da sich nun die Phosphorwolframsäure durch Säuren nicht zersetzen lässt, in die Fällung der Wolframsäure durch Mercurionitrat aber die Phosphorsäure mit eingeht, so musste erst nach einer Methode gesucht werden, welche Wolframsäure von Phosphorsäure quantitativ trennt.

Nach mannigfachen, vergeblichen Versuchen, das Wolfram als Sulfid abzuscheiden, wie dies beim Molybdän geht, gelang es, dasselbe durch Gerbsäure aus seinen Lösungen zu fällen.

Man kann sich den Vorgang, welcher die Fällung der Wolframsäure bewerkstelligt, folgendermaassen erklären:

Gerbsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren in Gallussäure.



Die Salze der Gallussäure oxydiren sich leicht, wirken also reducirend.

Die Wölframsäure wird durch Gallussäure zu einer niederen Oxydationsstufe reducirt, und diese giebt mit überschüssiger Gallussäure einen braunen Niederschlag. Analysirt habe ich diesen nicht.

Setzt man zur Lösung eines Wolframiats in Wasser gelöste Gerbsäure und säuert mit Salzsäure an, so fällt ein brauner bis braunschwarzer Niederschlag. Derselbe ist sehr voluminös, ballt sich aber beim Kochen gut zusammen. Er muss mit angesäuertem Wasser ausgewaschen werden, da das Filtrat beim Waschen mit reinem Wasser sich trübt. Er ist in Ammoniakflüssigkeit und in überschüssiger Gerbsäure löslich. Chlorammonium befördert seine Abscheidung. — Alkalien lassen sich schwer auswaschen.

Wendet man beim Fällen keinen zu grossen Ueberschuss von Gerbsäure an und setzt hinreichend Chlorammonium hinzu, so ist nach dem Fällen und Filtriren in dem sauren Filtrat durch Zink kein Wolfram mehr nachzuweisen. Bei Anwesenheit der kleinsten Menge Wolfram ruft Zink sofort eine Bläuung hervor.

Die Analyse der Phosphorwolframsäure wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zu der in Wasser gelösten Säure wurde in heissem Wasser gelöste Gerbsäure gesetzt, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit warm gehalten, darauf mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, gekocht und mit Ammoniak neutralisirt. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag filtrirt und mit stark salzsaurem Wasser ausgewaschen, aber erst nachdem das Filtrat vom Niederschlag möglichst abgetropft war.

Setzt man einen grossen Ueberschuss von Gerbsäure zu und neutralisirt nicht gut, so bleibt etwas Wolframsäure in Lösung. Diese scheidet sich aber beim Eindampfen des Filtrats wieder ab.

Der braune Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Porcellantiegel über dem Bunsen'schen Brenner geglüht. Es resultirte schön gelbes Wolframtrioxyd. Bei Gegenwart von Alkalien nimmt das Trioxyd eine grüne Farbe an.

Auch beim Glühen im Platintiegel, der in höherer Tem-

peratur durchlässig für Gase ist, wird etwas Wolframtrioxyd reducirt.

Das Filtrat vom Wolframtrioxyd wurde concentrirt und durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure die organischen Verbindungen in demselben oxydirt.

Da auf diese Weise verhältnissmässig viel Ammoniumsalze in das Filtrat gekommen waren, so wurde die Phosphorsäure nach Zusatz von phosphorsäurefreiem Eisenchlorid nach dem Neutralisiren durch Kochen mit Ammoniumacetat als Ferriphosphat gefällt, dieses wieder gelöst und zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand wurde mit 4—5 Ccm. starker Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) aufgenommen und mit so viel Wasser, als zum Lösen der Salze nothwendig war, Molybdänsäurelösung, wie sie in der „Analytischen Chemie von Rose“ Bd. II vorgeschrieben, zugesetzt und mit festem Ammoniumnitrat gesättigt.

Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde das Phosphorammoniummolybdat abfiltrirt, mit einer 20procentigen Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen und, um den Niederschlag ganz rein zu erhalten, in Ammoniakflüssigkeit gelöst und durch Ansäuern mit Salpetersäure nochmals gefällt. Der Lösung wurde wieder Ammoniumnitrat, sowie etwas überschüssige Molybdänsäure zugesetzt. Die Phosphorsäure fällt nur dann vollständig aus, wenn Molybdänsäurelösung im Ueberschuss vorhanden ist. Nach abermaligem Stehen wurde wieder abfiltrirt und ausgewaschen, bis Ferrocyanalkalium die Abwesenheit von Molybdänsäure im Waschwasser nachwies.

Das Phosphorammoniummolybdat wurde darauf in einen geräumigen, mit Deckel gewogenen Tiegel gespritzt, der am Filter haftende Rest in der kleinsten Menge Ammoniak gelöst, besonders aufgefangen, durch Ansäuern mit Salpetersäure wieder gefällt, ebenfalls in den Tiegel gespritzt und auf dem Wasserbade abgedampft. Der Tiegel wurde dann in der von Prof. Finkener angegebenen Weise auf einer durch drei Drahtnetze gekühlten Flamme vorsichtig erhitzt, bis das Ammoniumnitrat verflüchtigt war. Das Ammonium-

426 Sprenger: Ueber Phosphorwolframsäure.

nitrat schmilzt, wenn man es zu stark und schnell erhitzt, wirft Blasen, und es tritt dann sehr leicht ein Verlust durch Verspritzen ein.

Der Niederschlag wurde, nachdem er ca. 30 Min. im Schwefelsäure-Exsiccator gestanden hatte, schnell gewogen. Er ist sehr hygroskopisch und muss im bedeckten Tiegel gewogen werden.

Um diese Methode der Trennung von Wolframsäure und Phosphorsäure auf ihre Brauchbarkeit für quantitative Bestimmungen zu prüfen, wurden ca. 0,5 Grm. reines Wolframtrioxyd in Ammoniak gelöst, 0,2477 Grm. reines, trocknes Phosphorsalz, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, 84,1 Mgrm. P_2O_5 enthaltend, zugesetzt und analysirt.

Der Niederschlag von Phosphorammoniummolybdat wog 2,2120 Grm., enthielt also 83,92 Mgrm. P_2O_5 .

I.

Zur Analyse wurden grosse Krystalle verwendet.

6,2340 Grm. Säure ergaben 1,0255 Grm. = 16,45 % H_2O .

Der Rückstand wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, auf 500 Ccm. aufgefüllt und davon je 50 Ccm. mittelst einer auf den Messkolben eingestellten Pipette zur Bestimmung des Wolframtrioxyds und des Phosphorpentoxyds genommen.

Es ergaben je 50 Ccm. oder 0,6234 Grm.

a) 0,3429 Grm. Phosphorammoniummolybdat

= 0,01301 Grm. = 2,087 % P_2O_5

0,5065 „ = 81,25 „ WO_3 .

b) 0,3424 Grm. Phosphorammoniummolybdat

= 0,01299 Grm. = 2,084 % P_2O_5

0,5043 „ = 80,89 „ WO_3 .

c) 0,3439 Grm. Phosphorammoniummolybdat

= 0,01305 Grm. = 2,094 % P_2O_5

0,5062 „ = 81,19 „ WO_3 .

d) 0,3429 Grm. Phosphorammoniummolybdat

= 0,01301 Grm. = 2,087 % P_2O_5

0,5053 „ = 81,05 „ WO_3 .

Im Mittel gaben 0,6234 Grm. Säure

0,01302 Grm. = 2,088 % P_2O_5

0,5051 „ = 81,02 „ WO_3 .

6,2340 Grm. Säure ergaben also:

1,0255 Grm. H_2O ,

0,1302 „ P_2O_5 ,

5,051 „ WO_3 .

Es verhalten sich:

$$\begin{array}{rcl} \text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ 130,2 : 5051 : 1025,5 \\ \hline 142 : 232 : 18 \\ 0,91 : 21,76 : 56,97 \\ 1 : 23,9 : 62,6 \\ \text{Formel: } \text{P}_2\text{O}_5 \ 24 \ \text{WO}_3 \ 62,6 \ \text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

II. (Kleinere Krystalle.)

3,0348 Grm. Säure gaben 0,4986 Grm. = 16,43 % H_2O .

Die entwässerte Masse in Ammoniak gelöst, auf 400 Ccm. aufgefüllt und davon je 100 Ccm. analysirt.

a) 0,4170 Grm. Phosphorammoniummolybdat

$$= 0,01582 \text{ Grm.} = 2,085 \% \text{ P}_2\text{O}_5$$

$$0,6171 \quad \text{,,} = 81,33 \quad \text{,,} \quad \text{WO}_3.$$

b) 0,4164 Grm. Phosphorammoniummolybdat

$$= 0,01580 \text{ Grm.} = 2,083 \% \text{ P}_2\text{O}_5$$

$$0,6180 \quad \text{,,} = 81,45 \quad \text{,,} \quad \text{WO}_3.$$

Im Mittel:

$$0,01581 \text{ Grm.} = 2,084 \% \text{ P}_2\text{O}_5$$

$$0,6175 \quad \text{,,} = 81,39 \quad \text{,,} \quad \text{WO}_3.$$

In 3,0348 Grm. Säure sind:

$$0,06324 \text{ Grm. } \text{P}_2\text{O}_5,$$

$$2,4700 \quad \text{,,} \quad \text{WO}_3,$$

$$0,4986 \quad \text{,,} \quad \text{H}_2\text{O}.$$

Es verhalten sich:

$$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : \text{H}_2\text{O}$$

$$63,24 : 2470 : 498,6$$

$$\hline 142 : 232 : 18$$

$$0,4453 : 10,64 : 27,70$$

$$1 : 23,9 : 62,2$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \ 24 \ \text{WO}_3 \ 62 \ \text{H}_2\text{O}.$$

Da auch bei weiteren Wasserbestimmungen in grossen Krystallen jedesmal mehr Wasser gefunden wurde, als in kleineren, so wurde angenommen, dass grössere Krystalle Mutterlauge einschliessen. Um diesen Fehler möglichst zu vermeiden, wurde der Wassergehalt in ganz kleinen, durch gestörte Krystallisation erhaltenen Krystallen bestimmt.

Eine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gesättigte Lösung der Säure wurde in Schneewasser schnell abgekühlt, die Krystalle durch ein feinmaschiges Platingewebe mit Hülfe der Wasserluftpumpe filtrirt und mit einer gesättigten

428 Sprenger: Ueber Phosphorwolframsäure.

Lösung mehrmals ausgewaschen. Es wurde jedesmal die oberste und reinste Schicht der Krystalle abgenommen, in möglichst wenig Wasser gelöst und damit ausgewaschen. Mit reinem Wasser kann man der grossen Löslichkeit wegen nicht waschen.

Nach dem Auswaschen wurden die Krystalle durch Ausschwenken getrocknet.

5,1376 Grm. Säure gaben 0,8286 Grm. = 16,10 % H_2O .

1,2370 Grm. (eine neue Menge) = 0,6800 Grm. Phosphorammiummolybdat

= 0,02580 Grm. = 2,085 % P_2O_5

1,0090 „ = 81,57 „ WO_3

0,1995 „ = 16,10 „ H_2O .

Dies entspricht einer Formel:



Um über die Werthigkeit und über die Constitution der Säure Aufschluss zu erhalten, wurden mehrere Salze dargestellt und analysirt.

Das Ammoniumsalz ist schwer löslich, so schwer löslich, dass die Lösung der Säure ein guter Indicator für ganz geringe Spuren Ammoniak und Ammoniumsalze ist.

Wegen dieser Schwerlöslichkeit gelingt es auch nicht, ein gut krystallisirtes und für die Analyse geeignetes Salz zu erhalten.

Mehrere Bestimmungen in einem Salze, das mit Ammoniumnitrat gefällt war, lassen annehmen, dass sich gleichzeitig und neben einander mehrere Salze bilden, deren Gehalt an Ammoniak verschieden ist.

Um zunächst die Grenze der Basicität der Säure zu bestimmen, wurde das Bariumsalz analysirt. Es ist dies ein leicht lösliches, in sehr gut ausgebildeten, das Licht stark brechenden und zerstreuen, regulären Krystallen krystallisirendes Salz. Man erhält es, wenn man Baryt oder Bariumcarbonat so lange zu einer Lösung der Säure giebt, als diese noch klar bleibt.

Fügt man mehr Baryt hinzu, so fällt ein Niederschlag von unlöslichem Bariumwolframat aus, und in Lösung ist dann das Bariumsalz einer anderen, weniger Wolframsäure

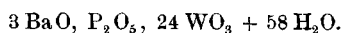
enthaltenden Säure. Dieses ist schwerer löslich und krystallisirt in doppelt brechenden Nadeln aus.

Aus der heissen, verdünnten Lösung des Salzes wurde zunächst der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, aus dem Filtrat Phosphorsäure und Wolframsäure, wie vorher, bestimmt.

3,4781 Grm. gaben 0,5034 Grm. = 14,58 % H_2O .

1,0057 Grm. Salz: 0,0950 Grm. BaSO_4
 = 0,0624 Grm. = 6,20 % BaO
 0,01980 „ = 1,968 „ P_2O_5
 0,7748 „ = 77,04 „ WO_3
 0,1455 „ = 14,58 „ H_2O
 99,888

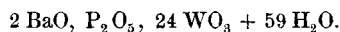
Das entspricht einer Formel:



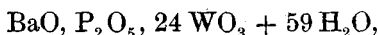
Ein Salz, $2 \text{BaO}, \text{P}_2\text{O}_5, 24 \text{WO}_3 + 59 \text{H}_2\text{O}$, erhält man, wenn man die für die Bildung desselben berechneten Mengen gelöster Säure und Bariumcarbonat zusammenbringt:

3,6125 Grm. Salz gaben 0,5465 Grm. = 15,13 % H_2O .

1,7455 Grm. Salz ergaben:
 0,0768 Grm. = 4,40 % BaO
 0,03494 „ = 2,00 „ P_2O_5
 1,3695 „ = 78,46 „ WO_3
 15,13 „ H_2O
 99,992



Man erhält noch ein drittes Bariumsalz,



wenn man die für die Bildung desselben berechnete Menge Bariumcarbonat und Säure, letztere in Wasser gelöst, zusammenbringt und im Vacuum krystallisiren lässt.

2,7703 Grm. Salz gaben 0,4312 Grm. = 15,57 % H_2O .

1,0038 Grm. gaben:
 0,0214 Grm. = 2,13 % BaO
 0,02046 „ = 2,038 „ P_2O_5
 0,8032 „ = 80,02 „ WO_3
 15,57 „ H_2O
 99,758

Auf ganz entsprechende Weise lässt sich das leicht lösliche, grüne, regulär krystallisirende Kupfersalz,

430 Sprenger: Ueber Phosphorwolframsäure.

$3 \text{ CuO}, \text{ P}_2 \text{ O}_5, 24 \text{ WO}_3 + 58 \text{ H}_2\text{O}$,
darstellen.

4,1015 Grm. gaben 0,6121 Grm. = 14,92 % H_2O .

1,5220 Grm. gaben:

0,0515 Grm.	=	3,38 %	CuO
0,03085 „	=	2,027 „	$\text{P}_2 \text{ O}_5$
1,2118 „	=	79,62 „	WO_3
		14,92 „	H_2O
<hr/>			
		99,947	

Das Kupfer wurde bei der Analyse durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung gefällt und als Cu_2S gewogen.

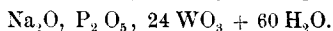
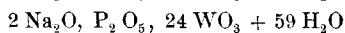
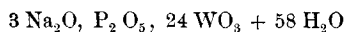
Der zum Füllen verwendete Schwefelwasserstoff wurde, da das käufliche Schwefeleisen Phosphor enthält, aus Natriumsulphhydrat und arsenfreier Schwefelsäure entwickelt.

Kalium und Natrium geben leicht lösliche, gut im regulären System krystallisirende Salze; eine genaue Analyse derselben ist aber sehr schwierig zu erreichen, weil einmal der Procentgehalt an Alkalien ein sehr geringer ist, und zweitens weil die Alkalien erst nach Abscheidung von Wolframsäure und Phosphorsäure bestimmt werden können, mithin alle die Fehler enthalten, denen eine complicirtere Analyse unterworfen ist.

Man erhält die den vorigen entsprechenden Salze, wenn man berechnete Mengen Säure mit den Carbonaten vereinigt und im Vacuum einengt.

Es ist zu bemerken, dass die Lösung der Säure bei Zusatz des Carbonats stark verdünnt sein muss, weil sich die Säure andernfalls zersetzt.

Die Analysen geben alle den Gehalt an Natron etwas zu hoch an. Jedoch sind die gefundenen Zahlen der Annahme nicht entgegen, dass Salze von durch folgende Formeln ausgedrückter Zusammensetzung existiren:



Durch Zusatz von etwas mehr als der für die Bildung

der Salze Ag_2O , P_2O_5 , $24\text{WO}_3 + 60\text{H}_2\text{O}$
 und $3\text{Ag}_2\text{O}$, P_2O_5 , $24\text{WO}_3 + 58\text{H}_2\text{O}$
 nothwendigen Menge Silbernitrat zur sehr stark verdünnten
 Lösung der Säure erhält man Silbersalze, deren Analysen
 folgende Zahlen ergaben:

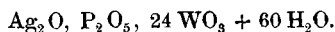
I.

3,5332 Grm. gaben 0,5425 Grm. = 15,35 % H_2O .

2,4644 Grm. gaben:

0,1013 Grm. AgCl = 0,0819 Grm. = 3,32 % Ag_2O
 0,0498 „ = 2,021 „ P_2O_5
 1,9532 „ = 78,40 „ WO_3 .

Dies entspricht einer Formel:



II.

3,1202 Grm. Salz gaben: 0,4381 Grm. = 14,04 % H_2O

1,5007 Grm. gaben:

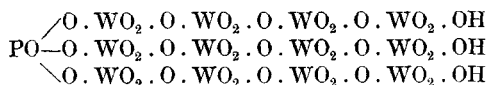
0,1735 Grm. AgCl = 0,1402 Grm. = 9,34 % Ag_2O
 0,02847 „ = 1,897 „ P_2O_5
 1,1206 „ = 74,67 „ WO_3
 14,04 „ H_2O

 99,947

Formel: $3\text{Ag}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3 + 58\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz $2\text{Ag}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3 + 59\text{H}_2\text{O}$ habe ich
 nicht analysirt.

Die Säure $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3 + 61\text{H}_2\text{O}$ kann man sich un-
 gefähr constituirt denken, wie folgende Formel andeutet:



Setzt man zur Lösung der Säure etwas mehr Baryt, als
 zur Bildung des Salzes $3\text{BaO}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3 + 58\text{H}_2\text{O}$
 nöthig ist, so scheidet sich Bariumwolframat aus, und aus
 der Lösung krystallisirt ein Salz in doppelt brechenden Na-
 deln des rhombischen Systems, die sich beim langsamen Er-
 kalten dendritisch anordnen. Das Salz kann seiner Schwer-
 löslichkeit wegen durch Umkrystallisiren leicht gereinigt
 werden.

432 Schröder: Untersuch. über die Volumconstitution

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

3,0855 Grm. gaben 0,4452 Grm. = 14,42 % H_2O .

1,0840 Grm. gaben:

0,2470 Grm. BaSO_4	=	0,1621 Grm. = 14,95 % BaO
0,02075 „	=	1,914 „ P_2O_5
0,7460 „	=	68,82 „ WO_3
		<hr/> 100,104

Formel: $7 \text{BaO}, \text{P}_2\text{O}_5, 22 \text{WO}_3 + 59,5 \text{H}_2\text{O}$.

Die entsprechende Säure $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{WO}_3 + x \text{aq}$ erhält man durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelsäure.

Die Salze dieser Säure habe ich noch nicht weiter untersucht.

Berlin, im August 1880.

Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate;

von

H. Schröder.

§ 1. In diesem Journal Bd. 19, S. 267—294, habe ich im vorigen Jahre über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate der Metalle der Magnesiumreihe eine Summe von Beobachtungen vorgelegt, aus welchen sich schon einige sehr weitgehende Aufschlüsse ergeben haben. Seitdem hat das Beobachtungsmaterial noch einigen werthvollen Zuwachs erhalten, durch welchen meine frühere Auffassung in den wesentlichsten Beziehungen vollkommen bestätigt worden ist. Unabhängig davon glaube ich jedoch auch einen Fortschritt in meiner theoretischen Auffassung darlegen zu müssen.

Ich werde die weiteren Aufschlüsse, welche ich erhalten habe, ganz im Anschluss an die oben erwähnte Abhandlung nachweisen, und kann daher dem Leser die Mühe nicht ersparen, beim Durchgehen der hier vorliegenden Abhandlung