

Ueber Phosphorwolframsäuren und Arsenwolframsäuren;

von *Fr. Kehrman*n.

Dritte Mittheilung.

(Eingelaufen den 22. December 1887.)

In meiner ersten Mittheilung über Phosphorwolframsäuren*) wurde Darstellungsmethode und Eigenschaften einer neuen Phosphorwolframsäure beschrieben, welche wegen ihrer gelben Körperfarbe „Phosphorluteowolframsäure“ (von luteus = gelb) benannt wurde. Diese Säure existirt in zwei Modificationen, einer farblosen, fünfbasischen, bis jetzt nur in Lösung erhaltenen Hydrosäure, und einer gelben, gut krystallisirenden dreibasischen Anhydrosäure. Den freien Säuren entsprechen zwei Reihen von Salzen von den Formeln $M_5PW_8O_{29}$, resp. $M_3PW_8O_{28}$, welche sämmtlich und zum Theil ausgezeichnet gut krystallisiren.

Das normale Kaliumsalz der Anhydrosäure wird als Hauptproduct neben den Salzen zweier weiteren, in viel geringerer Menge entstehenden Säuren erhalten, wenn gewöhnliches Dinatriumwolframat Na_2WO_4 mit überschüssiger wässeriger Phosphorsäure am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht und die nach dem Eindampfen und Erkalten sich ausscheidende gelbe blätterige Krystallmasse der Na-Salze nach wiederholtem Auflösen und Aussalzen mit gepulvertem KCl fractionirt krystallisirt wird. Zunächst scheidet sich das schwer lösliche K-Salz der einen der in geringer Menge vorhandenen Säuren aus, a. a. O. vorläufig mit C bezeichnet; sodann das Hauptproduct A in gelben compacten Krystallen, während aus der letzten Mutterlauge, bisweilen in ziemlicher Menge, bisweilen

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

nur in Spuren das leichtest lösliche, a. a. O. mit B bezeichnete Salz erhalten wurde. Wendet man an Stelle des KCl zum Aussalzen NH_4Cl an, so werden die drei entsprechenden Ammoniumsalze erhalten.

Die aus dem Kaliumsalze A mit Kieselflussäure oder aus ihrem Ammoniumsalze durch wiederholtes Eindampfen mit Königswasser zu erhaltende freie Anhydrosäure krystallisirt aus ihrer concentrirten Lösung in prachtvollen grossen, hell citronengelben sechsseitigen Tafeln, welche nicht verwittern, bei geringer Temperatursteigerung im Krystallwasser schmelzen und an feuchter Luft zerfliessen. Die Analyse ergab für die Zusammensetzung $\text{H}_3\text{PW}_8\text{O}_{28} + 16 \text{ aq.}$ stimmende Werthe.

Ihre normalen, bei Farblosigkeit der Basis gelb gefärbten, mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes sämmtlich leicht löslichen Salze können durch vorsichtiges Neutralisiren mit der berechneten Menge der Basis, oder noch einfacher durch Eindampfen mit einem geringen Ueberschusse der betreffenden Chloride oder Nitrate auf dem Wasserbad erhalten werden.

Es wurden dargestellt und zum Theil analysirt :

Das Kaliumsalz, $\text{K}_3\text{PW}_8\text{O}_{28} + 8 \text{ H}_2\text{O}$. Siehe die krystallographische Notiz.

Das Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_8\text{O}_{28} + 8 \text{ H}_2\text{O}$. Siehe die krystallographische Notiz.

Das Silbersalz, $\text{Ag}_3\text{PW}_8\text{O}_{28} + 8 \text{ H}_2\text{O}$, dunkel citronengelbe, leicht lösliche trikline Krystalle.

Das Kupfersalz, dunkel smaragdgrüne Tafeln.

Das Bleisalz, gelbe, leicht lösliche, durch viel Wasser sich unter Ausscheidung basischen Salzes zersetzende Prismen oder Nadeln.

Das Baryumsalz, $\text{Ba}_3(\text{PW}_8\text{O}_{28})_2 + x \text{ H}_2\text{O}$, dem Bleisalze sehr ähnlich und wie dieses durch viel Wasser in der Lösung sich trübend.

Baryum-Ammoniumsalz, $(\text{BaNH}_4)\text{PW}_8\text{O}_{28} + x \text{ H}_2\text{O}$, con-

centrisch strahlig gruppirte kugelige Aggregate, bisweilen gut ausgebildete Täfelchen.

Die farblosen Alkalisalze der farblosen hydratischen Säuren werden aus den entsprechenden Salzen der Anhydrosäure erhalten, wenn die kochenden, nicht zu concentrirten Lösungen der letzteren bis zum beginnenden Verschwinden der gelben Farbe tropfenweise mit Alkalicarbonatlösung versetzt werden. Beim Erkalten krystallisiren dieselben alsdann in kleinen weissen Krystallen aus und sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Das normale Silbersalz fällt als weißer, feinpulveriger, fast unlöslicher Niederschlag beim Vermischen der Lösung eines Alkalisalzes mit überschüssigem Silbersalpeter.

Die Analyse stimmte gut auf das Verhältniß 5 Ag : 8 WO₃.

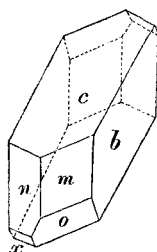
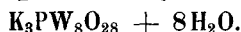
Das unlösliche pulverige, gelblichweiße Bleisalz giebt mit überschüssigem Kaliumsulfat neben unlöslichem PbSO₄ ein ziemlich schwer lösliches, gut krystallisirendes Kaliumbleisalz.

Aus dem unlöslichen Silbersalz wird durch die berechnete Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure die Hydrosäure in Freiheit gesetzt. Ihre anfangs farblose, süßlich zusammenziehend schmeckende Lösung wird bei kurzem Stehen, momentan beim Kochen, gelb und liefert dann Krystalle der gelben Anhydrosäure, welche nicht mehr süß, sondern stark sauer und zugleich bitter schmeckt.

In Betreff des Wassergehaltes des gelben Kali- und Ammoniaksalzes der Anhydrosäure ist nachzutragen, daß dieselbe nicht, wie in Folge eines Versehens früher angegeben, mit 20, sondern mit 8 Molekeln Wasser krystallisiren.

| Berechnet für | | Gefunden | |
|-------------------------|------|----------|-------|
| $K_3PW_8O_{28} + 8H_2O$ | | I. | II. |
| H ₂ O | 6,51 | 6,39 | 6,55. |

Herr Dr. Stuhlmann hatte die Freundlichkeit, beide Salze einer eingehenden krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und theilte mir Folgendes darüber mit.

α -Anhydroposphorluteowolframsaures Kalium,

Krystallsystem : asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,6278 : 1 : 0,9508.$$

Winkel der Axen vorn, oben, rechts :

$$\alpha(cb) = 80^\circ 26', \beta(ca) = 118^\circ 34',$$

$$\gamma(ab) = 81^\circ 15'.$$

Beobachtete Formen : $b = (010) \infty \tilde{P} \infty$, $c = (001) \text{ OP}, o = (11\bar{1}) P, m = (110)$ $\infty P', n = (1\bar{1}0) \infty P, x = (1\bar{1}\bar{2}) \frac{1}{2}P.$

Bis 3 mm grofse, hellgelbe, durch Licht und Luftwirkung durch grünlich-gelb in grün übergehende Krystalle. Die Flächen sind meistens gekrümmt oder verzogen und geben keine einheitlichen Reflexe.

| | Gemessen | Berechnet |
|---|------------------|------------------|
| $c : b = (001) : (010) =$ | $*105^\circ 58'$ | — |
| $c : m = (001) : (110) =$ | $*68^\circ 53'$ | — |
| $c : n = (001) : (1\bar{1}0) =$ | $58^\circ 6'$ | $58^\circ 7'$ |
| $m : n = (110) : (1\bar{1}0) =$ | $*57^\circ 28'$ | — |
| $m : b = (110) : (010) =$ | $*73^\circ 9'$ | — |
| $m : o = (110) : (11\bar{1}) =$ | $*38^\circ 45'$ | — |
| $m : x = (110) : (1\bar{1}\bar{2}) =$ | 80° | $80^\circ 37'$ |
| $n : o = (1\bar{1}0) : (11\bar{1}) =$ | $78^\circ 43'$ | $78^\circ 45'$ |
| $n : x = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{2}) =$ | $63^\circ 37'$ | $63^\circ 6'$ |
| $o : x = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$ | $59^\circ 10'$ | $59^\circ 2'$ |
| $o : b = (11\bar{1}) : (010) =$ | $60^\circ 59'$ | $61^\circ 16'$ |
| $x : b = (1\bar{1}\bar{2}) : (010) =$ | $111^\circ 12'$ | $111^\circ 33'.$ |

Die Schwingungsrichtungen auf c (001) bilden einen Winkel von 50° mit der a -Axe im spitzen Axenwinkel a, b , auf b (010) einen Winkel von 20° mit der a -Axe im stumpfen Axenwinkel a, c .

Das Ammoniaksalz $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_8\text{O}_{28} + 8\text{H}_2\text{O}$ zeigt die gleiche Ausbildung und ist mit dem vorigen isomorph *).

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

Wie bereits früher erwähnt *), entstehen ausser dieser vorläufig als α -Phosphorluteowolframsäure benannten Verbindung bei ihrer Darstellung in weit geringeren Mengen noch zwei weitere Säuren, deren Kaliumsalze a. a. O. mit B und C bezeichnet wurden. Trotzdem nun vielfache Versuche gemacht wurden, diese beiden in einer zur eingehenden Untersuchung ausreichenden Menge und Reinheit darzustellen, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine ausgiebige Methode aufzufinden; C entsteht immer nur in Spuren, so dass die bisher davon gesammelte Menge zur Untersuchung zu gering ist, B, welches einigemal in gröfserer Menge erhalten wurde, geht beim Umkrystallisiren zum Theil in das Kaliumsalz der α -Anhydrophosphorluteowolframsäure über und ist in Folge dessen noch nicht rein erhalten worden.

In Betreff der Entstehung aller drei Luteowolframsäuren kann ich mittheilen, dass dieselben aus allen übrigen Phosphorwolframat und Wolframat schliesslich erhalten werden, wenn die letzteren mit überschüssiger Phosphorsäure in Gegenwart einer nicht zu geringen Menge eines Alkalisalzes, gleichgültig ob als Phosphat, Nitrat, Chlorid oder Sulfat vorhanden, längere Zeit gekocht werden. Es scheint demnach, dass ihre Molecularconstitution dem Maximum der Stabilität entspricht, beziehungsweise nahe kommt, welches für Verbindungen von Orthophosphorsäure mit Wolframsäure unter den bei der Darstellung eingehaltenen Bedingungen möglich ist.

Weitere Mittheilungen über Phosphorwolframsäuren sollen einer, wie ich hoffe, bald erscheinenden Abhandlung vorbehalten werden, und möchte ich im Folgenden einige Beobachtungen über Arsenwolframsäuren mittheilen. W. Gibbs **)

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

) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **16, 134.

war der erste, welcher diese Verbindungen in das Bereich seiner Untersuchungen gezogen. Durch Einwirkung von Monokaliumarsenat auf Kaliumduodeciwolframat $K_{10}W_{12}O_{41}$ erhielt er ein Salz von der Formel $6WO_3, As_2O_5, 3K_2O + 3aq.$

Nach den in meiner zweiten Abhandlung über Phosphorwolframsäuren entwickelten theoretischen Anschauungen*) über die Structur derartiger Verbindungen liegt uns demnach hier das neutrale Kaliumsalz der einfachsten Arsenwolframsäure von der Formel $O=As(-O-WO_2-OK)_3 + 1\frac{1}{2}aq.$ vor.

Der ferner von Gibbs durch Einwirkung von arsen-saurem Ammon auf neutrales wolframsaures Natrium erhaltene weißse krystallinische Niederschlag ist das ganz analog zusammengesetzte Ammoniumsalz. Wird dieses mit Wasser gekocht, so entsteht beim Eindampfen der Lösung ein gummiartiges Gemenge verschiedener saurer Salze, indem Ammoniak weggeht.

Schließlich stellte Gibbs ein Silbersalz dar, dem er die Formel $16WO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 6Ag_2O + 11aq.$ zutheilt, für welche Zusammensetzung ihm die leidlich stimmende Analyse zu sprechen scheint.

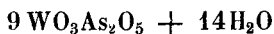
Wie aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ist dieses Salz höchst wahrscheinlich identisch mit dem neutralen Silbersalz der im Folgenden beschriebenen α -Hydroarsenluteowolframsäure und besitzt dann die Formel $Ag_5AsW_8O_{29} + 6aq.$, welche sich in der procentischen Zusammensetzung nur wenig von der von Gibbs angegebenen Formel unterscheidet. Das Verhältniß der Arsensäure zur Wolframsäure ist in beiden Formeln das Gleiche.

Außer Gibbs hat sich noch M. Fremery**) mit der Untersuchung der Arsenwolframsäuren befaßt und unter An-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1811.

**) Inaugural-Dissertation. Freiburg 1884.

wendung der von Finkener bei der Darstellung einer Phosphormolybdänsäure benutzten Methode eine in sechsseitigen Tafeln krystallisirende, gelb gefärbte Arsenwolframsäure dargestellt, der er auf Grund seiner Analysen die Formel :



zuteilt.

Aus dieser Säure erhielt er durch Behandlung mit Nitraten verschiedener Alkali- und Schwermetalle eine Reihe von Salzen, in denen auffallenderweise das Verhältniß der Arsensäure zur Wolframsäure außerordentlich variabel erschien, so im Kali und Ammonsalz wie 1 : 19, im Kupfer und Zinksalz wie 1 : 18, im Nickelsalz wie 1 : 15, im Kobaltsalz wie 1 : 16.

Durch Herrn Prof. Dr. Ad. Claus auf Fremery's Arbeit aufmerksam gemacht, brachte mich die Lectüre dieser auf die Vermuthung, daß letzterer entweder Gemische verschiedener Verbindungen analysirt habe, oder daß seine analytischen Resultate in Folge irgend eines Mangels der angewandten Methode nicht zuverlässig seien. Zugleich fiel mir die außerordentliche Aehnlichkeit des von Fremery dargestellten Kalium- und Ammoniumsalzes mit den entsprechenden Salzen meiner früher beschriebenen α -Phosphor-anhydroluteowolframsäure auf, wonach es möglich erschien, daß Fremery's Verbindungen mit den meinigen analoge Zusammensetzung und Structur besitzen.

Durch eine Wiederholung von Fremery's Versuchen erhoben sich diese Vermuthungen zum Theil zur Gewißheit.

Zunächst geht, wie weiter unten gezeigt wird, aus meinen Versuchen unzweifelhaft hervor, daß Fremery's Arsenwolframsäure in der That ein Gemisch und keine einheitliche Verbindung ist, wie das auch nach den vorliegenden Analogieen zu erwarten stand, und zwar ein Gemisch zweier deutlich verschiedenen, aber durch fractionirte Krystallisation der Kaliumsalze nur sehr schwer trennbaren Säuren. Ferner hat

sich gezeigt, daß die in größerer Menge entstehende Säure in der That *durchgreifende Analogie* in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der α -Phosphorluteowolframsäure zeigt *). Die Säure und ihre Salze sind der analogen Phosphorwolframsäure durchweg so ähnlich, daß sie sich selbst im gut krystallisirten Zustande durch den Augenschein nicht von einander unterscheiden lassen. Sämmtliche Salze beider Säuren zeigen vollkommenen Isomorphismus, insofern sie aus gemischten Lösungen der Componenten in beliebigen Verhältnissen zusammenkrystallisiren.

Zersetzt man nach F r e m e r y's Vorschrift in wässriger Arsensäure vertheilten, frisch gefällten neutralen wolframsauren Baryt, BaWO_4 , mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und verdampft das gelb gefärbte Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Krystallhaut, so gesteht die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse. Folgende Versuche zeigen, daß hier ein Gemenge zweier Arsenwolframsäuren vorliegt. Löst man das Säuregemisch in der hinreichenden Menge kochenden Wassers, so fällt gepulvertes Chlorkalium aus dieser Lösung einen krystallinischen Niederschlag der Kaliumsalze, deren Trennung wegen ihrer fast gleichen Löslichkeitsverhältnisse nur auf folgende Weise gelingt. Ihre kochend gesättigte Lösung läßt man langsam erkalten, wobei zunächst das gelbe Kaliumsalz der in der Folge als α -Anhydroarsenluteowolframsäure bezeichneten Säure in kurzprismatischen Formen anschießt. Nach einiger Zeit beginnen sich diesen Krystallen kleine, concentrisch strahlig gruppirte längere dünne Prismen von ebenfalls gelber Farbe beizugesellen. In dem Moment, wo man die Bildung der letzteren bemerkt, gießt man die Lösung ab und krystallisirt den ausgeschiedenen Antheil noch einigemal in

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1813.

gleicher Weise um, bis die Bildung der Prismen nicht mehr bemerkbar ist. Das langprismatische Salz, welches einstweilen mit β - bezeichnet werden soll, ist in relativ geringer Menge vorhanden und kann von dem α -Salz nur durch langsames Krystallisirenlassen der vereinigten Mutterlaugen und durch Auslesen seiner Krystalle getrennt werden. Ueber dasselbe soll später berichtet werden. Um nun α absolut rein zu erhalten, wird es nochmals aus wässriger Lösung durch Chlorkalium gefällt und noch einigemal unter Zusatz von etwas Bromwasser umkrystallisirt. Wie die Kaliumsalze können mit gleichem Erfolge auch die Ammoniumsalze zur Trennung der Säuren verwendet werden.

Dieselben beiden Salze wurden erhalten, als Natriumwolframat nach der bei der α -Phosphorwolframsäure benutzten Methode *) mit überschüssiger wässriger Arsensäure gekocht wurde, während im Unterschied zu den bei den gelben Phosphorwolframsäuren beobachteten Verhältnissen eine dritte Arsenwolframsäure auf diesem Weg nicht entsteht.

Die nähere Untersuchung der dem α -Salz entsprechenden Säure ergab, wie bereits bemerkt, ihre vollkommene Analogie mit der α -Phosphorluteowolframsäure.

Sie wird leicht aus ihrem Ammonsalz durch Kochen mit Königswasser erhalten und krystallisirt mit 16 H₂O in gelben sechsseitigen Tafeln mit ganz gleichen Eigenschaften wie ihr Analogon. Sie würde gemäß den a. a. O. entwickelten Anschauungen folgende Structur erhalten.

$$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{WO}_2\text{-O} \\ \diagdown \text{WO}_2\text{-O} \end{array} \text{As} \equiv (\text{O-W-O}_2\text{-O-WO}_2\text{-OH})_3 + 16 \text{H}_2\text{O}.$$

| | Berechnet für AsH ₃ W ₈ O ₂₃ + 16 H ₂ O | Gefunden |
|--------------------------------|--|--------------|
| As ₂ O ₅ | 5,03 | 4,97 |
| WO ₃ | 81,20 | 80,82 |
| H ₂ O | 13,77 | 13,75 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 99,54. |

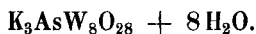
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1805.

Das entsprechende Kaliumsalz ist ebenso wie sein phosphorhaltiges Ebenbild triklin und enthält wie dieses $8\text{H}_2\text{O}$, dasselbe verwittert etwas leichter als die Phosphorverbindung.

| | Berechnet für $\text{K}_3\text{AsW}_8\text{O}_{28} + 8\text{H}_2\text{O}$ | Gefunden |
|-------------------------|--|--------------|
| As_2O_5 | 5,09 | 4,90 |
| WO_3 | 82,27 | 82,28 |
| H_2O | 6,38 | 5,60 |
| K_2O | 6,26 | 6,55 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 99,33. |

Dr. C. C. Stuhlmann theilt mir über dieselbe Folgendes mit.

α -Anhydroarsenwolframsaures Kalium,



Krystallsystem : asymmetrisch, isomorph mit dem entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze der α -Anhydrophosphorluteowolframsäure. Bis 3 mm grofse citrongelbe, durch gelblichgrün in grün übergehende Krystalle von derselben Ausbildung wie das phosphorwolframsaure Salz. Flächenbeschaffenheit noch schlechter, wie die des letzteren Salzes, daher konnten keine genauen Messungen erhalten werden.

Auf die Figur Seite 48 bezogen wurde gemessen :

$$c : b = (001) : (010) = *105^\circ -'$$

$$c : m = (001) : (110) = *68^\circ 28'$$

$$m : n = (110) : (1\bar{1}0) = *57^\circ 39'$$

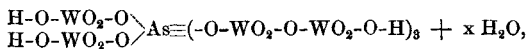
$$m : b = (110) : (010) = *72^\circ 5'$$

$$m : o = (110) : (11\bar{1}) = *38^\circ 52'.$$

Das Ammoniumsalz hat vollständig analoge Zusammensetzung und Eigenschaften. Auch die übrigen Salze, wie Silbersalz, Baryumsalz, Bleisalz unterscheiden sich im äußeren Ansehen kaum von den ihnen entsprechenden phosphorhaltigen Salzen, soweit sie dargestellt wurden.

Durch Kochen mit saurem Kaliumcarbonat bis zur Entfärbung erhält man aus dem obigen Kaliumsalz das neutrale

Kaliumsalz der aus ihrem Silbersalz durch Chlorwasserstoff in Freiheit zu setzenden fünfbasischen farblosen Hydrosäure von der Formel :



deren Lösung beim Verdunsten in die oben beschriebene Anhydrosäure übergeht.

Eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses der Arsensäure und Wolframsäure in der aus dem Silbersalz mittelst Salzsäure erhaltenen farblosen Lösung der hydratischen Säure ergab folgende Verhältniszahlen :

| Gefunden | I. | II. |
|--------------------------------|--------|---------|
| WO ₃ | 2,2050 | 2,7764 |
| As ₂ O ₅ | 0,1380 | 0,1740. |

Hieraus berechnet sich :

$$\text{aus I. H}_3\text{AsO}_4 : 7,90 \text{ WO}_3$$

$$\text{„ II. H}_3\text{AsO}_4 : 7,89 \text{ WO}_3$$

$$\text{Mittel} = 1 \text{ H}_3\text{AsO}_4 : 7,895 \text{ WO}_3$$

wofür wir $\text{H}_3\text{AsO}_4 : 8 \text{ WO}_3$ zu setzen berechtigt sind.

Zudem wurde qualitativ nachgewiesen, daß beim Uebergang der farblosen Lösung in die gelbgefärbte weder Abspaltung von Arsensäure, noch auch von Wolframsäure stattfand, wonach in Verbindung mit dem übrigen Verhalten beider Säuren die Berechtigung diesen Uebergang durch die Annahme einer Anhydrisation zu erklären wohl zweifellos erscheint.

Das neutrale Silbersalz $\text{Ag}_5\text{AsW}_8\text{O}_{29}$ ist ein unlöslicher weißer Niederschlag, ebenso das Bleisalz. Die neutralen Salze des Kupfers, Calciums, Magnesiums, Zinks trocknen beim Eindampfen ihrer Lösungen zu durchsichtigen Firnissen ein und können für sich allein nicht krystallisirt erhalten werden, dagegen entstehen durch Versetzen ihrer Lösung mit Salmiak oder Chlorkalium blätterig krystallisirende leicht lösliche Doppelsalze, die noch nicht weiter untersucht sind, ja es können sogar

gut definirte Salze mit drei verschiedenen Metallen erhalten werden. So entsteht z. B. beim Kochen des neutralen unlöslichen Bleisalzes mit K_2SO_4 unter nur theilweisem Ersatz des Pb durch K ein Kaliumsalz, dessen Lösung mit einigen Tropfen Baryumchlorid versetzt ein Baryum-Kalium-Bleisalz in kleinen Schuppen abscheidet. Uebrigens hat dies bei einer fünfbasischen Säure nichts Auffallendes.

Die Trennung und Bestimmung der Arsensäure und Wolframsäure kann in ganz gleicher Weise, wie die der Phosphorsäure und Wolframsäure *) geschehen, mit dem Unterschiede natürlich, daß die arsensaure Ammonmagnesia bei 110° auf gewogenem Filter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Es wurden auch maßanalytische Versuche unternommen, welche auf der Reduction der Phosphor- und Arsenwolframate in stark phosphorsaurer Lösung durch chemisch reines gepulvertes Zink beruhen. Bei Anwendung der Phosphorsäure findet keine merkliche Ausscheidung von Wolframoxyd statt, jedoch hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, befriedigende Resultate zu erhalten. Es scheint, daß sich fein gepulvertes Zink am besten zur Reduction eignet, wenn auch verhältnißmäßig große Mengen verbraucht werden; metallisches Magnesium und Natriumamalgame werden zu schnell gelöst und führen nicht zum Ziel. Beim Reduciren mit Zink findet ein allmählicher Uebergang der farblosen Lösung durch Ultramarinblau, Violett in ein schmutziges Braun statt: die so erhaltene Lösung läßt sich mit Permanganat ziemlich gut titriren und ich hoffe, daß es schließlich doch möglich sein wird, nach genauer Feststellung der geeignetsten Bedingungen übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Wie schon F r e m e r y fand, besitzen diese Arsenwolfra-

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1813, 1814.

mate gegen Reductionsmittel eine sehr grofse Beständigkeit. Es gelingt durchaus nicht, aus ihren sauren Lösungen die Arsensäure als Arsensulfid zu fällen. Der Schwefelwasserstoff reducirt lediglich einen Theil der Wolframsäurereste zu Wolframoxydresten, wobei aber keine Zerlegung des Moleculs stattfindet. Die erhaltenen tiefblauen Lösungen oxydiren sich beim Durchleiten von Luft sehr rasch und enthalten dann wieder unveränderte gelbe Arsenluteowolframsäure resp. die Salze derselben. Beim Eindampfen der blauen Lösungen im Schwefelwasserstoffstrom krystallisiren tief lasurblaue, in Wasser leicht lösliche Krystalle, von denen noch keine Analyse vorliegt und welche unter Sauerstoffaufnahme sehr schnell die ursprünglichen Verbindungen regeneriren. Ebenso verhält sich die Phosphorluteowolframsäure.

Diese Widerstandsfähigkeit der Arsenwolframsäuren gegen Reductionsmittel hat nichts Auffallendes mehr, wenn, wie es in den gegebenen Formeln zum Ausdruck kommt, alle fünf Hydroxyle der Orthoarsensäure $\text{As}(\text{OH})_5$ durch Wolframsäurereste besetzt, man könnte sagen esterificirt sind. Etwas ganz Aehnliches beobachten wir ja bei einer grofsen Zahl organischer Hydroxylderivate.

Die Untersuchungen über Arsenwolframsäuren und Phosphorwolframsäuren werden fortgesetzt.

Freiburg, Chem. Laboratorium d. Prof. Claus.
