

Magnesia in einigen Fällen etwas zu vereinfachen. Diese Methode (s. Rose, Lehrbuch II pag. 44 die Note; auch in die neueste Auflage von Fresenius ist diese Methode aufgenommen) besteht in der Ueberführung beider Erden in Sulfate und der Scheidung durch wässrigen Alkohol.

Ist man gezwungen mit 50 und mehr Grammen zu operiren — ein Fall, der sich freilich sehr selten vorthun wird — so wird diese Methode doch äusserst lästig und kaum ausführbar wegen der geringen Löslichkeit des Magnesiumsulfats in wässrigem Alkohol.

Man könnte dann, nach der Ueberführung in Sulfate, mit wenig Wasser — die Menge würde sich nach dem Gewichte der zu scheidenden Sulfate richten — behandeln und den unlöslichen Rest nach Scherers Methode trennen.

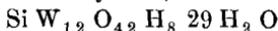
Maastricht, im August 1876.

359. R. Godeffroy: Die Silicowolframate des Caesiums und Rubidiums.

(Eingegangen am 25. August; verlesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Bekanntlich verdanken wir C. Marignac¹⁾ fast allein unsere bisherige Kenntniss der Silicowolframsäure und ihrer Salze. Nach ihm geben Wolframsäure und Siliciumsäure mehrere Verbindungen, von denen die wichtigste und beständigste die Silicoduodeciwolframsäure (acide silicotungstique) oder schlechthin Silicowolframsäure ist, welche beim Kochen von gelatinöser Siliciumsäure mit einer Lösung von saurem wolframsaurem Kalium oder Natrium entsteht und sich aus ihren meist gut krystallisirenden Salzen leicht abscheiden lässt.

Diese Säure bildet zwei Hydrate, das eine



in grossen, farblosen, glänzenden Quadratocäedern, das andere



in Rhomboedern krystallisirend. Beide Hydrate unterscheiden sich durch ihr Verhalten an der Luft; das erste verwittert nämlich leicht an trockener Luft, das zweite nicht. Beide Hydrate sind in Wasser und Alkohol leichtlöslich und geben nach Marignac Salze, welche mit Ausnahme des Quecksilberoxydsalzes, in Wasser leichtlöslich und fast sämmtlich gut krystallisirbar sind.

Ich habe nun auch versucht, die silicowolframsauren Salze des Caesiums und Rubidiums darzustellen und gefunden, dass beide Salze in kaltem Wasser sehr schwerlöslich sind.

¹⁾ Annal. Ch. Ph. 4, III. 5.

Silicowolframsaures Caesium.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Chlorcaesium mit der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure, so entsteht sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Wasser vollständig ausgewaschen werden kann. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag wurde analysirt und ergab die Formel $\text{Si W}_{12} \text{O}_{42} \text{Cs}_3$.

Ich erhielt nämlich im Mittel von 3 Versuchen:

	berechnet	gefunden
$4 \text{Cs}_2 \text{O} = 1124.8$. . .	28.34 pCt.	28.11 pCt.
$\text{Si W}_{12} \text{O}_{38} = 2844$. . .	71.66 „	71.63 „
	<u>100.00 pCt.</u>	<u>100.74 pCt.</u>

Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass eine genau gewogene Menge des bei 100° C. getrockneten silicowolframsauren Caesiums mit Quecksilberoxydulnitratlösung gekocht wurde, wodurch unlösliches, gelbes silicowolframsaures Quecksilberoxydul und leichtlösliches Caesiumnitrat gebildet wurde. Letzteres wurde durch Filtration vom Niederschlage getrennt, aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxydulsalz gefällt, der nun entstandene Niederschlag von Schwefelquecksilber abfiltrirt und aus dem durch Eindampfen concentrirten Filtrate nach Verjagung sämtlichen Schwefelwasserstoffgases das Caesium durch Platinchlorid gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Caesiumplatinchlorid wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, gewogen und auf Caesiumoxyd berechnet. Der Niederschlag von silicowolframsaurem Quecksilberoxydul wurde durch Salzsäure zerlegt, das entstandene Quecksilberchlorür abfiltrirt, aus dem Filtrate die in Lösung gegangene kleine Menge Quecksilbersalz durch Schwefelwasserstoff gefällt, abermals filtrirt, die Flüssigkeit behufs Verjagung des Schwefelwasserstoffgases zum Sieden erhitzt und schliesslich auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft. Der erhaltene Rückstand von Silicowolframsäure wurde bei 100° C. getrocknet, hierauf gewogen und auf Silicowolframsäureanhydrid berechnet. (Um ganz sicher zu gehen, wurde die bei 100° C. getrocknete, hierauf gewogene Silicowolframsäure schliesslich durch Glühen in Anhydrid verwandelt und wieder gewogen.)

Das silicowolframsaure Caesium ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. 100 Theile lösen bei

20° C. nur 0.005 Theile des Salzes.

100° C. „ 0.52 „ „ „

1 Theil Salz löst sich demnach bei

20° C. in 20000 Theilen Wasser

100° C. „ 192—200 „ „

In Alkohol ist das Salz vollständig unlöslich, ebenso auch in salzsäurehaltigem Wasser, in Ammoniakflüssigkeit dagegen in nicht unbeträchtlichen Mengen löslich.

Silicowolframsäures Rubidium.

Eine wässrige Lösung von Chlorrubidium gibt mit einer wässrigen Lösung von Silicowolframsäure ebenfalls einen weissen Niederschlag von $\text{Si W}_{12} \text{O}_{42} \text{Rb}_8$.

Ich erhielt nämlich im Mittel von 3 Versuchen:

		berechnet	gefunden
4 Rb ₂ O	= 748 . . .	20,82 pCt.	19,99 pCt.
Si W ₁₂ O ₃₈	= 2844 . . .	79,18 „	80,02 „
		<u>100,00 pCt.</u>	<u>100,01 pCt.</u>

Die Analyse wurde ähnlich ausgeführt wie bei dem silicowolframsauren Caesium.

Das silicowolframsaure Rubidium ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem. Es lösen 100 Theile Wasser bei

20° C. . . . 0.69 Theile des Salzes

100° C. . . . 5.06 „ „ „

1 Theil des Salzes ist demnach

bei 20° C. in 145—150 Theilen Wasser löslich

„ 100° C. „ 19—20 „ „ „

Das Silicowolframsaure Rubidium ist ebenfalls unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in säurehaltigem Wasser, dagegen ausserordentlich leichtlöslich in ammoniakalischem.

Es gelang mir nicht, durch langsames Erkalten der bei 100° C. gesättigten Lösung oder durch freiwilliges Verdunsten der bei 20° C. gesättigten Lösung messbare Krystalle zu erhalten.

Vergleicht man die Löslichkeit der darauf untersuchten Caesium- und Rubidiumsalze mit der Löslichkeit der übrigen Alkalimetallsalze, so kommt man zu dem eigenthümlichen Resultate, dass beinahe sämtliche einfache Salze des Caesiums und des Rubidiums bedeutend leichter löslich sind als diejenigen der übrigen Alkalimetalle, dass dagegen alle Doppelsalze des Caesiums und des Rubidiums bedeutend schwerer löslich sind, als die der übrigen Alkalimetalle. Diese Schwerlöslichkeit gilt auch für Salze mit complicirten Säureradicalen, wie für die Silicowolframate, die Borfluorometalle etc. Man ersieht dies leicht aus folgender kleinen Zusammenstellung.

A. Einfache Salze.

100 Theile Wasser lösen bei

	0° C.	1° C.	5° C.	7° C.	9° C.	10° C.	18.75° C.	20° C.
Chlorcaesium	sehr leichtlöslich							
Chlorrubidium ¹⁾	—	76.38	—	82.89	—	—	—	—
Chlorkalium ²⁾	28.5	—	—	—	—	32.0	—	—
Chlornatrium ³⁾	35.52	—	35.63	—	35.74	—	—	—
Chlorlithium ⁴⁾	63.7	—	—	—	—	—	—	80.7
Chlorammonium ²⁾	—	—	—	—	—	—	36.7	—
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	5° C.	16° C.	20° C.	34° C.			
Bromrubidium ⁵⁾	—	98.0	104.8	—	—			
Bromkalium ⁴⁾	53.48	—	—	64.52	—			
Bromnatrium ⁴⁾	77.5	—	—	88.4	—			
Bromlithium ⁴⁾	143.0	—	—	—	196.0			
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	5° C.	6.9° C.	10° C.	17.4° C.	19° C.	20° C.	
Jodrubidium ⁵⁾	—	—	137.5	—	152.0	—	—	—
Jodkalium ⁶⁾	127.9	132.1	—	136.1	—	—	—	142.2
Jodnatrium ⁴⁾	158.7	—	—	—	—	—	—	178.6
Jodlithium ⁴⁾	151.0	—	—	—	—	164.0	—	—
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	3.2° C.	5° C.	10° C.	20° C.			
Caesiumnitrat ¹⁾	—	10.58	—	—	—			
Rubidiumnitrat ¹⁾	20.1	—	—	435.0	—			
Kaliumnitrat ⁷⁾	13.0	—	17.1	21.1	31.2			
Natriumnitrat ²⁾	72.9	—	—	80.8	87.5			
Lithiumnitrat ⁴⁾	48.3	—	—	—	75.7			
Ammoniumnitrat ⁸⁾	—	—	—	185.2	—			
100 Theile Wasser lösen bei								
	0° C.	4.7° C.	13° C.	13.32° C.	18.2° C.	19° C.	20° C.	24.4° C.
Rubidiumchlorat ⁵⁾	—	2.8	3.9	—	4.9	5.1	—	—
Kaliumchlorat ⁷⁾	3.33	—	—	5.62	—	—	—	8.44
Natriumchlorat ⁴⁾	81.9	—	—	—	—	—	99	—
100 Theile Wasser lösen bei								
	—2° C.	0° C.	5° C.	10° C.				
Caesiumsulfat ¹⁾	158.7	—	—	—				
Rubidiumsulfat ¹⁾	—	—	—	—	42.4			
Kaliumsulfat ²⁾	—	8.36	9.1	9.7				

1) Nach Bunsen.

2) „ G. J. Mulder.

3) „ Poggiale.

4) „ Kremers.

5) „ Reissig.

6) „ Gerardin.

7) „ Gay-Lussac.

8) „ T. Harris.

100 Theile Wasser lösen bei		
	25° C.	100° C.
Saures Caesiumtartrat ¹⁾	9.71	98.04
„ Rubidiumtartrat ¹⁾	1.19	11.9
„ Kaliumtartrat ¹⁾	1.12	1.12

B. Doppelsalze.

100 Theile Wasser lösen bei				
	0° C.	10° C.	20° C.	100° C.
Caesiumplatinchlorid ¹⁾	0.024	0.05	0.079	0.377
Rubidiumplatinchlorid ¹⁾	0.184	0.154	0.141	0.634
Kaliumplatinchlorid ¹⁾	0.74	0.9	1.12	1.16

100 Theile Wasser lösen bei		
	20° C.	100° C.
Caesiumplatinchlorür	3.4	12.1
Kaliumplatinchlorür ²⁾	sehr leichtlöslich.	

100 Theile Wasser lösen bei	
	17° C.
Caesiumalaun ³⁾	0.62
Rubidiumalaun ³⁾	2.27
Kaliumalaun ³⁾	13.5

C. Salze mit complicirtem Säureradical.

100 Theile Wasser lösen bei		
	20° C.	100° C.
Caesiumsilicowolframat	0.005	0.52
Rubidiumsilicowolframat	0.69	5.06
Kaliumsilicowolframat ⁴⁾	sehr leichtlöslich.	

100 Theile Wasser lösen bei		
	20° C.	100° C.
Caesiumborfluorid	0.92	0.04
Rubidiumborfluorid	0.55	1.0
Kaliumborfluorid ⁵⁾	1.43	—

Giessen, im August 1876.

¹⁾ Nach Bunsen.²⁾ „ Magnus.³⁾ „ Redtenbacher.⁴⁾ Ann. Ch. Phys. 4. III. 5.⁵⁾ Nach Stolba.