

80. M. Fremery: Ueber Arsenwolframsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nach den bisherigen Untersuchungen hat sich ergeben, dass Phosphorsäure und Arsensäure mit Molybdänsäure und Wolframsäure zu komplexen Säuren zusammentreten. Von der Arsenwolframsäure speciell stellte W. Gibbs ¹⁾ ein Kaliumsalz dar, durch Eindampfen einer, mit überschüssigem arsensaurem Kali KH_2AsO_3 versetzten Lösung von saurem wolframsaurem Kali $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ als weissen unlöslichen Niederschlag. In ähnlicher Weise erhielt er ein Ammonsalz $6\text{WO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ und ein Silbersalz $16\text{WO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Ag}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$, beide als weisse Niederschläge.

Da ich mich eingehender mit der Untersuchung der Arsenwolframsäure zu befassen gedachte, erschien es mir wünschenswerth, von der Säure selbst auszugehen. Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen gelang mir die Darstellung durch Zerlegen von wolframsaurem Baryt, BaWO_4 , welcher in einer wässrigen Lösung von Arsensäure suspendirt ist, mittelst der erforderlichen Menge Schwefelsäure, bei längerem Digeriren auf dem Wasserbad. Aus der dabei resultirenden goldgelben Lösung scheiden sich nach starker Concentration im Vacuum neben Schwefelsäure Krystalle in Form gestreckter sechsseitiger Tafeln aus. Diese Krystalle sind luftbeständig und verwittern selbst neben concentrirter Schwefelsäure nicht. Das specifische Gewicht der reinen gesättigten Lösung beträgt bei 16° 3.279, ist also aussergewöhnlich hoch. Eine genaue Analyse der Säure selbst lässt sich erst nach vielfachem Umkrystallisiren ausführen, da die Mutterlauge nur schwierig von den dünnen Krystallblättchen zu trennen ist.

Die Darstellung von Salzen durch Zusatz von Carbonaten zur wässrigen Lösung der Säure gelang nicht; die Säure wird dadurch in ihre Componenten zerlegt.

Verfasser stellte sich eine Reihe ausgezeichnet krystallisirender Salze dar, durch Zusatz von Nitraten zur wässrigen Lösung der Säure, Einengen auf dem Wasserbad und langsames Erkaltenlassen.

Kalium, Natrium, Ammonium, Kupfer, Kobalt und Nickel liefern auf diese Weise gut krystallisirende Salze, wohingegen das Baryumsalz mikrokrystallinisch ist und Silbernitrat aus der wässrigen Lösung der Säure einen braunen Niederschlag fällt.

¹⁾ Proceedings of the American Academy 15, 1: 16, 109.

Die Analyse des mehrfach umkrystallisirten gelben Ammonsalzes ergab:

WO ₃	86.77	=	19.04
As ₂ O ₅	4.52	=	1
(NH ₄) ₂ O	3.08	=	3.02
H ₂ O	6.35	=	17.96
	<hr/>		
	100.72		

Die Analyse des grünen, dreimal umkrystallisirten Kaliumsalses ergab:

WO ₃	84.82	=	19.13
As ₂ O ₅	4.39	=	1
K ₂ O	5.54	=	3.08
H ₂ O	5.36	=	15.6
	<hr/>		
	100.11		

Aus beiden Analysen ist ersichtlich, dass die Basicität der Säure lediglich von der Arsensäure abhängt, welche in beiden Salzen gesättigt ist. Dass bei dem Kaliumsals die Wasserbestimmung kein befriedigendes Resultat ergeben, mag seinen Grund darin haben, dass das Sals an der Luft sehr rasch verwittert. Beide Analysen giebt Verfasser mit Vorbehalt, da eine scharfe Trennung der Arsensäure von der Wolframsäure mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Neben der eben besprochenen gelang es dem Verfasser noch eine zweite Arsenwolframsäure zu erhalten, welche sich sowohl durch Krystallform, als auch durch das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung — dasselbe beträgt bei 16° 2.241 — von der zuerst erwähnten unterscheidet.

Verfasser beschäftigt sich seit Ostern 1883 mit diesen beiden complexen Säuren und wird seiner Zeit Ausführliches darüber berichten.

Berlin. Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

81. B. Rathke: Ueber Verbindungen des Schwefelharnstoffs.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Den Gegenstand dieser Mittheilung bilden einige Verbindungen des Schwefelharnstoffs mit unorganischen Salzen, welche deshalb ein besonderes Interesse beanspruchen dürfen, weil von ihnen sich zeigen lässt, dass sie dies Sals nicht mehr als solches enthalten, dass vielmehr das Metall in den Harnstoff eingetreten und dieser sodann mit der Säure verbunden ist. So ist z. B. die Verbindung mit einem Molekül Kupferchlorür $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$ zu betrachten als $\text{CSN}_2\text{H}_3\text{Cu, HCl}$. Man darf annehmen, dass in gleicher Weise die sämtlichen Körper constituirt sind, welche der Schwefelharnstoff, ja