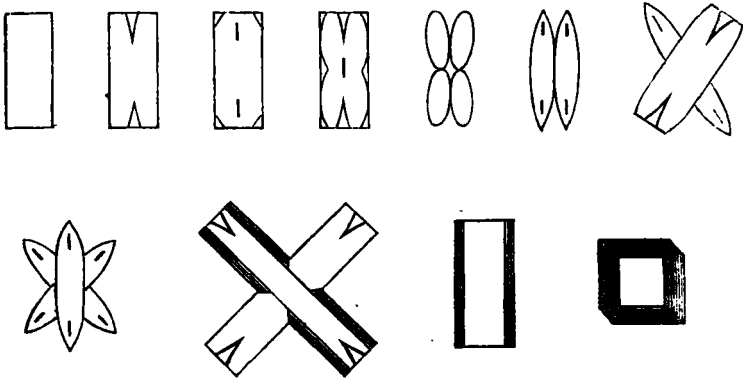


ders charakteristischen Krystallformen in skizzenhafter Andeutung, wie sie sich unter dem Mikroskop beobachten liessen.



Bei unseren weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand gedenken wir uns mit der Untersuchung des körnigen, antimonsauren Kalis und anderer antimonsäurer Salze eingehend zu beschäftigen.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

472. G. v. Knorre: Zur Kenntniss der Parawolframate.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei den zahlreichen Salzen der Wolframsäure lassen sich je nach dem Verhältniss zwischen Base und Säure folgende drei Hauptgruppen unterscheiden:

1. $\overset{1}{R}_2O, WO_3 + x aq$ (normale Wolframate),
2. $3 \overset{1}{R}_2O, 7 WO_3 + x aq$ } (Laurent's sogen. Parawolframate)
- oder
3. $5 \overset{1}{R}_2O, 12 WO_3 + x aq$ }
- und
3. $\overset{1}{R}_2O, 4 WO_3 + x aq$ (Metawolframate).

Unter den Parawolframatn lässt sich das Natriumsalz am leichtesten rein erhalten, indem man zur concentrirten, siedenden

Lösung des käuflich zu beziehenden normalen Natriumwolframats ($\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) allmählig unter Umrühren Salzsäure fügt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch auf Lackmuspapier reagirt und das nach einigen Tagen ausgeschiedene Salz einmal umkrystallisirt.

Die Eigenschaften und das Verhalten des Natriumparawolframats sind bereits mehrfach untersucht worden¹⁾, jedoch sind noch einige Punkte der Aufklärung bedürftig, wie z. B. das Verhalten des Salzes in wässeriger Lösung u. s. w.

Eine in der Kälte frisch bereitete Lösung des Salzes reagirt neutral, denn setzt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, so genügt die geringste Menge von Alkali, um Röthung hervorzurufen. Setzt man ferner zur Lösung einen gegen schwache Säuren unempfindlichen Indicator (z. B. Methylorange, Tropäolin), so genügen geringe Mengen von Salzsäure, um Röthung (als Anzeichen für saure Reaction) hervorzubringen. Auf Lackmus- und Rosolsäurelösung reagirt die frisch bereitete Lösung ebenfalls neutral; bei der Rosolsäure entsteht zwar eine Rothfärbung, aber dieselbe verschwindet auf Zusatz der geringsten Menge von Salzsäure.

Ganz anders verhält sich die einige Zeit bis zum Sieden erhitzte und darauf wieder abgekühlte Lösung; dieselbe reagirt nämlich stark sauer auf Phenolphthalein (es sind beträchtliche Mengen von Alkali erforderlich, um Rothfärbung hervorzurufen) und stark alkalisch auf Tropäolin (eine beträchtliche Menge von Salzsäure ist zur Neutralisation erforderlich). Eine in der Kälte bereitete Lösung von $57.9 \text{ g Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16 \text{H}_2\text{O}$ pro Liter zeigte neutrale Reaction; nach 4 bis 5stündigem Stehen waren aber im Mittel 8.5 ccm einer stark verdünnten Natronlauge (enthaltend 2 g Natronhydrat pro Liter) erforderlich, um in 25 ccm der Lösung nach dem Zusatz von Phenolphthalein Röthung zu bewirken; als 25 ccm nach dem Verdünnen mit Wasser 6 Minuten lang in einer Platinschale gekocht wurden, waren nach einstündigem Stehen der Schale bei Zimmertemperatur 58.8 ccm der obigen Natronlauge erforderlich, um alkalische Reaction hervorzurufen. Von ähnlichen Versuchen wurden eine ganze Anzahl gemacht und zwar mussten stets beträchtliche Mengen von Natronlauge zur Neutralisation hinzugesetzt werden; dabei wurde bemerkt, dass, wenn man die geröthete Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, dieselbe wieder farblos wird und man von Neuem Natronlauge hinzuzulassen muss, um Röthung zu bewirken. Nachdem die Lösung des Natriumparawolframats längere Zeit (2 Wochen) bei Zimmertemperatur gestanden, hatte das darin gelöste Salz ebenfalls eine weitgehende Zersetzung erlitten; 25 ccm

¹⁾ Vergl. Lotz, Ann. Chem. Pharm. Bd. 91; Scheibler, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 83, 278; Marignac, Ann. Chim. Phys. [3], Bd. 69, 42; v. Knorre, Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, Bd. 27, 71—77 etc.

der Flüssigkeit erforderten jetzt zur Neutralisation 55.9 ccm Natronlauge. Nach dem Erhitzen bis zum Sieden mussten noch 49.9 ccm der Natronlauge hinzugefügt werden, um ein Stehenbleiben der rothen Färbung zu bewirken. Die Rothfärbung verschwindet offenbar dann nicht mehr, wenn das Parawolframat vollkommen in das normale Wolframat übergeführt ist, denn 25 ccm der Lösung enthielten 1.4475 g $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{H}_2\text{O}$ und die beim letzten Versuch im Ganzen zugesetzte Natronlauge (105.8 ccm) enthielt 0.2116 g Natronhydrat; es sind mithin 14.6 pCt. Natronhydrat vom Gewicht des Parawolframats verbraucht worden; das entspricht ungefähr der Ueberführung von $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{aq}$ in Na_2WO_4 , wofür sich 15.2 pCt. Natronhydrat berechnen.

Die oben erwähnte auffallende Erscheinung, dass die Lösung des Natriumparawolframats nach dem Aufkochen sauer auf Phenolphthaleïn, alkalisch auf Tropäolin wirkt, lässt sich durch die Annahme erklären, dass das Salz durch Sieden der Lösung in normales Natriumwolframat und in Natriummetawolframat zerfällt, also dieselben Zersetzungsproducte liefert, wie dies beim Schmelzen der Fall ist¹⁾.

Die Zersetzung müsste dann nach der Gleichung:



oder bei Annahme des Verhältnisses von Base zur Säure wie 5:12 nach der Gleichung:



verlaufen.

Normales Natriumwolframat wirkt auf Tropäolin stark alkalisch; fügt man zu einer siedenden Lösung des Salzes Salzsäure, so tritt erst dann Röthung ein, wenn dasselbe durch Einwirkung der Säure vollkommen in Metawolframat übergegangen ist.

Aehnlich verhält sich auch eine zum Sieden erhitzte Lösung von Natriumparawolframat; lässt man Salzsäure zu der mit Tropäolin versetzten Flüssigkeit hinzufliessen, so tritt erst dann Rothfärbung ein, wenn sämtliche Wolframsäure in Metawolframsäure übergeführt ist.

Die Ueberführung lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken; theoretisch sind zu dieser Ueberführung 4.35 pCt. Salzsäure vom Gewicht des angewendeten Salzes ($\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{aq}$) erforderlich. 2.6828 g des Salzes wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, Tropäolin hinzugefügt und mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure titrit. Verbrauchte wurden 29.8 ccm oder 0.1087 g Salzsäure entsprechend 4.05 pCt. (statt 4.35 pCt.). Bei

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, Bd. 27, 72—76.

einem zweiten ebenso ausgeführten Versuche erforderten 2.6712 g Natriumparawolframat 33.3 ccm oder 0.1215 g resp. 4.55 pCt. Salzsäure.

Versetzt man eine kalte Lösung von Natriummetawolframat mit Phenolphthaleinlösung, so bleibt die Flüssigkeit farblos; setzt man aber einige Tropfen Natronlauge hinzu, so entsteht eine Rothfärbung, welche indessen bald verschwindet. Setzt man auf's Neue Natronlauge hinzu, so entsteht wieder eine allmählig verschwindende Rothfärbung; auf diese Weise kann man nach und nach ziemlich viel Natronlauge hinzufügen, ehe die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagirt.

In der Siedehitze kann man sofort viel Natronlauge hinzusetzen, ohne dass Rothfärbung eintritt; es geht dann offenbar die Ueberführung des Metawolframats in normales Natriumwolframat sehr rasch von statten. — Ist die Annahme richtig, dass das Parawolframat in normales Natriumwolframat und in Natriummetawolframat zerfällt, so muss sich auch, umgekehrt von diesen Zersetzungsproducten ausgehend, wieder Natriumparawolframat herstellen lassen, denn aus den durch längeres Stehen oder durch Kochen zersetzten Lösungen dieses Salzes scheiden sich beim Einengen der Flüssigkeit wieder Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{H}_2\text{O}$ aus.

Gestützt auf diese Ueberlegung wurde folgender Versuch ausgeführt: 5.8 g metawolframsaures Natrium ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 10\text{H}_2\text{O}$) wurden mit 2 g normalem Natriumwolframat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) in Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zu etwa 20 ccm eingedampft. Nach einigen Tagen hatten sich schön ausgebildete Krystalle abgeschieden, welche dem Aeussern nach nicht von dem Natriumparawolframat zu unterscheiden waren; die Identität wurde auch durch die Analyse bestätigt.

	Berechnet für $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 28\text{aq}$	Berechnet für $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{aq}$	Gefunden
Na_2O	8.61	8.87	8.70 pCt.
WO_3	77.38	77.41	77.58 „
H_2O	14.01	13.72	13.81 „
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.09 pCt.</u>

Durch diese Versuche ist wohl die Zersetzung des Natriumparawolframats durch Sieden oder längeres Stehen der Lösung in normales Natriumwolframat und Natriummetawolframat ziemlich sicher erwiesen. Es lässt sich dann auch erklären, warum die durch sehr langes Kochen gesättigte Lösung von Natriumparawolframat nach dem Auskrystallisiren eines Theils des Salzes auf 1 Theil vom Salz nach

1	2	12	72 Tagen
0.68	0.91	2.59	6.88 Theile Wasser

enthält (Marignac), während sich bei gewöhnlicher Temperatur das

Salz in etwa 12 Theilen Wasser löst. In der Lösung sind offenbar noch die weit leichter löslichen Zersetzungsproducte enthalten, welche sich nur sehr allmählig beim Verdunsten der Lösung wieder zu Natriumparawolframat verbinden.

Augenblicklich bin ich mit einer eingehenden Untersuchung der Doppelsalze der Wolframsäure beschäftigt, um definitiv darüber entscheiden zu können, ob in den Parawolframaten das Verhältniss von Base zu Säure wie 3:7 oder wie 5:12 das richtigere ist¹⁾.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

473. S. Levy: Zur Constitution der Chloranilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vor etwa zwei Jahren der Gesellschaft gemachten vorläufigen Mittheilung »Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons«²⁾ habe ich hervorgehoben, dass das Verhalten vierfach substituirteter, gleichzeitig Chlor und Brom enthaltender Chinone gegen ätzende Alkalien sich werde in Anwendung bringen lassen zur Feststellung der der Chloranilsäure zukommenden Constitution.

Ausgehend vom Faust'schen *m*-Dichlorchinon, konnte ich dasselbe mittelst Brom in ein der Constitution nach völlig bekanntes Dichlordibromchinon (*m*-Dichlor-*m*-dibromchinon) überführen, aus welchem sich beim Behandeln mit Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure die von Krause³⁾ zuerst erhaltene und von ihm ausführlich untersuchte Chlorbromanilsäure abscheiden liess.

Entscheidend für die Frage nach der Constitution der Chloranilsäure musste nun der auf gleiche Weise mit dem *p*-Dichlorchinon angestellte Versuch sein; erwies sich nämlich die aus dieser Verbindung erhaltene Anilsäure als identisch mit der aus *m*-Dichlor-*m*-dibromchinon abgeschiedenen, — und der Versuch hat in diesem Sinne entschieden — so war sowohl für die Monochlormonobromanilsäure als

¹⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, Bd. 27, 72—76.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1444.

³⁾ Diese Berichte XII, 56.