

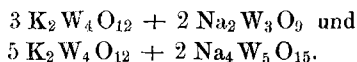
betreffenden Untersuchungen des Rutils, Yttrotitanites, Wöhlerites u. s. w. auf Germanium durch Hrn. P. Kiesewetter schon begonnen. Ferner möchte ich noch erwähnen, dass nach Untersuchungen von P. Kiesewetter das Titan im Euxenit ausser von Germanium auch noch von Zirkonium, und zwar in nicht sehr geringen Mengen begleitet wird. Mittheilungen über die weitere Untersuchung der Euxenitsäuren werden in Bälde erfolgen.

## 26. W. Feit: Zur Kenntniss der Wolframverbindungen.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Von den Reductionsproducten der sauren wolframsauren Salze, den sogenannten Wolframbronzen, sind bis jetzt nur die Natrium-, Kalium- und Lithiumverbindungen näher untersucht.

Wöhler<sup>1)</sup> stellte zuerst und zwar durch Reduction von saurem Natriumwolframat eine goldgelbe Natriumbronze dar, welcher er die Formel  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{WO}_2$  beilegte. Malaguti<sup>2)</sup> gab ihr die Formel  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ . Scheibler<sup>3)</sup> erhielt später durch Elektrolyse von geschmolzenem saurem Natriumwolframat eine blaue Bronze, für welche er die Formel  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{14}$  angiebt. In neuerer Zeit hat Philipp<sup>4)</sup> die Natriumbronzen genauer beschrieben; er unterscheidet deren vier. v. Knorre<sup>5)</sup> zeigte später, dass nur eine einzige Kaliumbronze existirt, welche die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  hat, wohl aber mehrere Verbindungen zwischen der letzteren und den Natriumbronzen, von denen er zwei dargestellt hat, nämlich



v. Knorre vermuthet, dass es eine ganze Anzahl von Kaliumnatriumwolframbronzen giebt.

Zwei Versuche, die ich anstellte, indem ich ein geschmolzenes Gemisch von 1 Molekül  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  mit 1 Molekül  $\text{K}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 2, 350.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 60, 271.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 83, 321.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 499—510.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1883, 58—68.

mit Zinn reducirte, lieferten die von v. Knorre beschriebenen Verbindungen:

Berechnet		Gefunden		
für $3 K_2W_4O_{12} + 2 Na_2W_3O_9$		I.	II.	III.
WO <sub>3</sub>	92.76	92.75	—	— pCt.
K <sub>2</sub> O	6.26	—	—	»
Na <sub>2</sub> O	2.75	—	—	»
O	1.77	1.68	1.67	1.67 » 1)

Berechnet		Gefunden	
für $5 K_2W_4O_{12} + 2 Na_4W_5O_{15}$		I.	II.
WO <sub>3</sub>	92.38	92.38	— pCt.
K <sub>2</sub> O	6.24	6.16	— »
Na <sub>2</sub> O	3.29	3.15	— »
O	1.91	1.72	1.69 » 1)

Ein dritter Versuch, der jedoch zu wenig Substanz für eine zuverlässige Analyse lieferte, ergab ein Product mit relativ höherem Natriumgehalte, so dass die oben angeführte Vermuthung betreffs der Existenz mehrerer Verbindungen dieser Art an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Die Analyse ergab:

WO <sub>3</sub>	94.33 pCt.
K <sub>2</sub> O	3.90 »
Na <sub>2</sub> O	3.19 »

Für  $K_2W_4O_{12} + Na_2W_5O_{15}$  berechnen sich

WO <sub>3</sub>	94.38 pCt.
K <sub>2</sub> O	4.16 »
Na <sub>2</sub> O	2.81 »

Da ich jedoch nur eine Analyse auszuführen vermochte und auch die Bestimmung des Sauerstoffs unterlassen habe, so ist die Zusammensetzung noch nicht als endgiltig festgestellt anzusehen. Weitere Versuche lieferten kein neues Product; es bilden sich die beiden von v. Knorre beschriebenen Verbindungen also wohl am leichtesten.

v. Knorre<sup>2)</sup> hat auch eine Lithiumbronze erhalten, nachdem schon Scheibler<sup>3)</sup> eine solche beschrieben, aber nicht analysirt hatte. Dieselbe ist von stahlblauer Farbe. v. Knorre nimmt einer Analyse nach für dieselbe die Formel  $Li_2W_5O_{15}$  an. Die Verbindung bildet sich nicht leicht. Ich habe mehrere Versuche angestellt, nie aber ge-

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Sauerstoffs wurde nach der von v. Knorre empfohlenen Methode durch oxydirendes Glühen ausgeführt; sie liefert durch nicht vollständig erfolgte Oxydation zuweilen etwas zu niedrige Resultate.

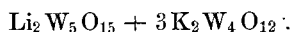
<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie 1883, S. 68.

<sup>3)</sup> Dass. 1883, S. 321.

nügend Material zur Analyse erhalten können. Aus der Farbe der erhaltenen Producte glaube ich jedoch schliessen zu können, dass es mindesten zwei verschiedene Lithiumbronzen giebt, von denen die eine dunkelblau, die andere fast schwarz ist. Durch oxydirendes Glühen sie zu zersetzen war nicht möglich; ich habe daher vielleicht sehr saure Salze unter den Händen gehabt, doch muss ich dazu bemerken, dass die Bronze  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ , wie Hr. Dr. v. Knorre mir mitzutheilen die Güte hatte, auch erst durch Erhitzen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung im zugeschmolzenen Glasrohre zerlegt wird.

Ich versuchte alsdann, Verbindungen der Lithiumbronzen mit den Natriumbronzen und mit der Kaliumbronze zu erhalten. Zu dem Zwecke wurde 1 Molekül  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  mit 1 Molekül  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  zusammengesmolzen und das Gemisch mit Zinn reducirt. Nach der abwechselnden Behandlung mit Kalilauge und Königswasser erwies sich das Product als ein Gemenge von drei verschiedenen Substanzen, welche mit blossem Auge deutlich erkannt werden konnten, nämlich eine tiefblaue, lithiumhaltige<sup>1)</sup> Bronze, ferner eine rothe und eine in goldgelben Würfeln krystallisirende Natriumbronze. Letztere war ihrem Aeusseren nach von  $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$  nicht zu unterscheiden.

Als jedoch ein Gemenge von 1 Molekül  $\text{K}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  mit 1 Molekül  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  der Reduction mit Zinn unterworfen wurde, zeigte sich nach dem Reinigen ein völlig homogenes Product; dasselbe besteht aus violetten Nadeln mit blauer Endfläche, nur wenig verschieden von der Bronze  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ . Das Pulver ist tiefblau gefärbt; mit Wasser aufgerührt, zeigt es im auffallenden Lichte eine blaue, im durchfallenden grüne Farbe. Die Analyse führte zu der Formel



I. 1.6375 g der Bronze nahmen beim oxydirenden Glühen um 0.0245 g oder 1.5 pCt. zu. Die weitere Analyse nach Wöhler's Methode ergab 0.2460 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ . Aus dem Gemisch der Sulfate wurde das Lithium als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  gefällt und gewogen; gefunden 0.031 g  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  entsprechend 0.044 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  oder 0.012 g  $\text{Li}_2\text{O} = 0.73$  pCt.  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.2460 - 0.044 = 0.202$  g oder 0.109 g  $\text{K}_2\text{O} = 6.66$  pCt.

II. 1.769 g der Bronze nahmen beim oxydirenden Glühen um 0.0265 g oder 1.5 pCt. zu.

III. 1.2902 g Substanz nahmen beim Glühen um 0.0198 g = 1.53 pCt. zu. Bei der weiteren Analyse nach der Wöhler'schen Methode wurden gefunden 1.2137 g = 94.07 pCt.  $\text{WO}_3$ . Im Filtrate wurde das Gesamtgewicht der Sulfate bestimmt, alsdann das Kalium als  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  abgeschieden, im Wasser-

<sup>1)</sup> Das Lithium konnte mittels des Spektralapparates deutlich nachgewiesen werden. Natrium in erheblichen Mengen war nicht vorhanden. Die Verbindung war wohl  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ .

stoffstrome reducirt und als metallisches Platin gewogen; gefunden 6.74 pCt.  $K_2O$ . Das Lithium wurde aus der Differenz berechnet = 0.77 pCt.  $Li_2O$ .

IV. 1.1305 g Bronze gaben 1.0638 g = 94.10 pCt.  $WO_3$ . Beim oxydiren- den Glühen nahmen sie um 1.45 pCt. zu.

Berechnet		Gefunden			
	für $Li_2W_5O_{15} + K_2W_4O_{12}$	I.	II.	III.	IV.
$WO_3$	94.07	—	—	94.07	94.10 pCt.
$K_2O$	6.74	6.66	—	6.74	— »
$Li_2O$	0.72	0.73	—	0.77	— »
O	1.53	1.50	1.50	1.53	1.45 »

Hierdurch bestätigt sich zugleich die Annahme von v. Knorre, dass die von ihm dargestellte Lithiumbronze die Formel  $Li_2W_5O_{15}$  habe. Versuche, welche mit Silber und Thallium ausgeführt wurden, lieferten zum Theil negative Resultate, zum Theil war die Ausbeute sehr gering. Ich beabsichtige, die Untersuchung fortzusetzen und auch auf die Reductionsproducte der übrigen Parawolframate auszudehnen.

Unter den sauren Wolframaten sind die Salze mit dem Verhältniss von Base zu Säure wie 3 : 7 resp. 5 : 12 schon seit längerer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen. Laurent<sup>1)</sup> nannte sie Parawolframate und ist diese Bezeichnung auch in den späteren Arbeiten beibehalten worden. In neuerer Zeit hat besonders v. Knorre<sup>2)</sup> interessante Arbeiten über diese Verbindungen geliefert. Auch Gonzalez<sup>3)</sup> beschreibt mehrere hierher gehörige Salze. Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, über das Verhältniss von Base zu Säure, welches sich wegen der geringen Differenz in der procentischen Zusammensetzung durch die Analyse nicht genau ermitteln liess, definitiv zu entscheiden.

Berechnet man jedoch die Zahlen auf die wasserfreien Salze, so findet man, dass die Differenzen sich vergrössern. Zum Beispiel berechnet sich für das Natriumsalz folgende Zusammensetzung:

	3 $Na_2O$ , 7 $WO_3$	5 $Na_2O$ , 12 $WO_3$
$WO_3$	10.59	10.33 pCt.
$Na_2O$	89.41	89.67 »
	100.00	100.00 pCt.

Es ist also im  $WO_3$ -Gehalte eine Differenz von 0.26 pCt., während dieselbe beim wasserhaltigen Salze 3  $Na_2O$ , 7  $WO_3$  + 16  $H_2O$  resp. 5  $Na_2O$ , 12  $WO_3$  + 28  $H_2O$  nur 0.03 pCt. beträgt. Doch auch eine

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 21, 54.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1883, 71. — Diese Berichte XVIII, 326. — A. a. O. 2362. — Diese Berichte XIX, 819.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1887.

Differenz von  $\frac{1}{4}$  pCt. ist kaum genügend, um durch die Analyse sicher entscheiden zu können.

Anders ist dies jedoch bei den Parawolframaten der Metalle mit relativ hohem Atomgewichte, wie Thallium, Blei, Quecksilber und Uran. So berechnet sich für das wasserfreie Thalliumsalz:

3 T <sub>2</sub> O, 7 WO <sub>3</sub>		5 T <sub>2</sub> O, 12 WO <sub>3</sub>	
WO <sub>3</sub>	56.06	56.75	pCt.
T <sub>2</sub> O	43.94	43.25	»
	100.00		100.00 pCt.

also sowohl im Thalliumoxydul- wie im Wolframsäuregehalte ein Unterschied von 0.69 pCt. Ich hoffe, durch die Analyse dieser noch nicht bekannten Salze, sowie der übrigen noch nicht untersuchten Parawolframate und ihrer Doppelsalze zu einem positiven Resultate zu gelangen.