

intensiv purpurroth färbt. Die Färbung ist jedoch sehr unbeständig und verschwindet nach Unterbrechung des Stromes innerhalb weniger Minuten. Die Isolirung der rothen Verbindung ist bis jetzt nicht gelungen.

Aachen, 9. Juli 1891.

Anorgan. Laboratorium der technischen Hochschule.

373. F. Kehrman und M. Freinkel: Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren I.

(Mitgetheilt von F. Kehrman.)

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor längerer Zeit hat Einer von uns im Verlaufe einer grösseren Arbeit über die complexirten Verbindungen der Wolframsäure mit der Phosphorsäure und Arsensäure, von welcher Bruchstücke vor bereits vier Jahren mitgetheilt worden sind¹⁾ und welche seinerzeit im Zusammenhang veröffentlicht werden soll, beobachtet, dass es unter gewissen, inzwischen näher erforschten Bedingungen gelingt aus der gewöhnlichen, am längsten bekannten und vielseitig²⁾ untersuchten Phosphorduodeciwolframsäure, $24 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 \text{ H}_2 \text{ O}$, durch theilweise Spaltung des Moleküls eine neue, wohl charakterisirte Reihe von Salzen zu erhalten, deren nähere Untersuchung aus verschiedenen Gründen von Interesse schien. Wir haben die Untersuchung dieser Reihe nun zu einem gewissen Abschlusse gebracht, indem wir die Bedingungen ihrer Bildung erforscht haben, die Zusammensetzung festgestellt und nicht unwesentliche Fortschritte in der Erkenntniss der genetischen Beziehungen dieser Reihe zu einigen anderen Salzreihen gemacht haben.

Darstellung und Eigenschaften der Phosphorduodeciwolframsäure, $24 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 \text{ H}_2 \text{ O} + x \text{ H}_2 \text{ O}$.

Versetzt man eine heiss gesättigte wässrige Lösung von gewöhnlichem Binatriumwolframat mit soviel Natriumphosphat oder wässriger Phosphorsäure, dass auf 12 Moleküle Wolframat mindestens 1 Molekül

¹⁾ Diese Berichte XX, 1805; Ann. Chem. Pharm. 245, 45.

²⁾ Die Arbeiten anderer Forscher auf dem Gebiete der complexen Säuren sollen gelegentlich im Zusammenhange besprochen werden.

Phosphorsäure kommt, zweckmässig mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen, so nimmt die Lösung stark alkalische Reaction an, ein Beweis, dass die Bildung complexer Salze unter Freiwerden von Natriumhydrat beginnt. Man vermischt nun die Flüssigkeit unter fleissigem Umrühren mit kleinen Mengen concentrirter Salzsäure, wobei sich der anfänglich durch den Säurezusatz entstehende Niederschlag von Wolframsäurehydrat unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung wieder auflöst. Man fährt unter fortwährendem Rühren mit dem Zusatz der Säure fort, bis die nach einiger Zeit klar gewordene und stark sauer reagirende Lösung ein dichtes Krystallpulver des normalen Natriumsalzes der complexen Säure auszuschcheiden beginnt. Nach dem Erkalten hat sich dieses Salz in reichlicher Menge abgesetzt. Dasselbe wurde einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt, worin es sich sehr leicht löst. Ein so dargestelltes Präparat bildete das Ausgangsmaterial zu unseren Versuchen.

Ehe wir uns aber zu diesen wenden, ist es nöthig, hier die wichtigsten Eigenschaften und Reactionen der dem Ausgangsmaterial zu Grunde liegenden Säure voranzuschicken, da uns die weitere Forschung gelehrt hat, dass die Salze der Phosphorduodeciwolframsäure sehr häufig als Zersetzungsproducte anderer Salzreihen auftreten und es also von Bedeutung ist, dieselben sofort identificiren und von anderen ähnlichen Substanzen mit Sicherheit unterscheiden zu können.

Das Natriumsalz krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in grossen, durchsichtigen, farblosen regulären Oktaëdern mit Würfelflächen, welche an der Luft unter Wasserverlust rasch undurchsichtig werden und sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge langsam wieder auflösen, indem an deren Stellen rhomboëdrische luftbeständige Tafeln erscheinen. Das entwässerte Salz entspricht der Zusammensetzung $24 \text{WO}_3 \text{P}_2 \text{O}_5 \cdot 3 \text{Na}_2 \text{O}^1$).

Seine concentrirte wässrige Lösung gibt mit gesättigter Chlorbaryumlösung schnell einen in regulären Oktaëdern krystallisirten Niederschlag des entsprechenden Baryumsalzes, welches, in Wasser etwas weniger löslich, wie das Natriumsalz, wie dieses an der Luft verwittert. Wir bemerken hier, dass die Phosphorduodeciwolframsäure in reinem Zustande ganz schwach gelblich, fast farblos ist, und ihre Salze dann auch vollkommen farblos erhalten werden, wenn sie mehrmals aus reinem Wasser unter Zusatz von etwas eisenfreier

¹⁾ Da die genaue Kenntniss des Wassergehaltes für die Beurtheilung der Constitution der complexen Säuren von wesentlicher Bedeutung ist, erweist sich eine Revision der vorhandenen Bestimmungen dringend erforderlich. Es ist daher in dieser Arbeit einstweilen von Angaben des Wassergehaltes abgesehen, bis neue unzweifelhafte Bestimmungen ausgeführt sein werden.

Salzsäure umkrystallisirt werden. Die dem frisch dargestellten, noch nicht gereinigten Baryumsalze häufig eigenthümliche gelbe Farbe muss einer Verunreinigung zugeschrieben werden.

Um uns zu überzeugen, dass die Phosphorduodeciwolframsäure wirklich die bisher von verschiedenen Forschern gefundene und allgemein angenommene Zusammensetzung hat, haben wir das leicht vollkommen rein zu erhaltende normale Baryumsalz analysirt und für die entwässerte Verbindung Werthe gefunden, welche die bisher angenommene Zusammensetzung $24 \text{ WO}_3 \cdot 3 \text{ BaO} \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5$ vollkommen bestätigen. Die Analyse wurde, wie folgt, ausgeführt: 5—12 g der mehrfach umkrystallisirten reinen Verbindung wurden im Platintiegel bei eben sichtbarer Rothglut bis zur Gewichtsconstanz geglüht, alsdann mit der 3—4fachen Menge kohlensaurem Natronkali bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, das Baryumcarbonat, welches vollkommen frei von Wolframsäure und Phosphorsäure war, durch Decantation mit vorher ausgekochtem siedendem Wasser bis zur 10000-fachen Verdünnung ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und das Baryum in bekannter Weise als Sulfat bestimmt. Die vollkommene Reinheit des gewogenen Niederschlags ging daraus hervor, dass er nochmals mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen und wiederholt als Sulfat bestimmt, nicht mehr als höchstens 1 mg an Gewicht verlor.

Das die gesammte Phosphorsäure und Wolframsäure enthaltende Filtrat von Baryumcarbonat wurde in einer Platinschale auf dem Wasserbade stark concentrirt, in ein Becherglas gebracht, mit kalt gesättigter Lösung von etwas mehr als der dem vorhandenen Alkali gleichwertigen Menge neutralen Ammoniumsulfats und $\frac{1}{4}$ Volum starker Ammoniakflüssigkeit versetzt und die so vorbereitete Lösung mit Magnesiamixtur in deutlichem Ueberschuss gefällt. Der nach 24 Stunden vollständig ausgeschiedene, aber durch etwas krystallisirtes Magnesiumcarbonat verunreinigte Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat wurde mit 5procentiger Ammoniakflüssigkeit auf ein Filter gespült und etwas ausgewaschen, alsdann auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst, das Filtrat nochmals durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak und etwas Magnesialösung gefällt und der Niederschlag nun nach 12stündigem Stehen in bekannter Weise als Pyrophosphat bestimmt. Das erhaltene Magnesiumpyrophosphat zeigte sich vollkommen rein und frei von Wolframsäure. Der durch Anwendung grosser Substanzmengen und gewissenhafte Controle der Methoden erreichte grosse Genauigkeitsgrad erlaubt in diesem Falle sehr genaue Bestimmung der Wolframsäure aus der Differenz. Sämmtliche in der Folge angeführten Analysen von Baryumsalzen sind nach der beschriebenen Methode ausgeführt. Die folgenden Bestimmungen beziehen sich auf durch gelindes

Glühen entwässertes normales Baryumsalz der Phosphorduodeciphosphorsäure.

- I. 4.3435 g gaben 0.4880 Ba SO₄, 0.1560 Mg₂ P₂ O₇ und 3.92327 WO₃.
 II. 8.4215 g gaben 0.9465 Ba SO₄, 0.3030 Mg₂ P₂ O₇ und 7.60617 WO₃.
 III. 12.5550 g gaben 1.4185 Ba SO₄, 0.4625 Mg₂ P₂ O₇ und 11.32772 WO₃.
 Aus I berechnet sich das Verhältniss P₂ O₅ : 2.980 Ba O : 24.06 WO₃.
 Aus II » » » » P₂ O₅ : 2.976 Ba O : 24.02 WO₃.
 Aus III » » » » P₂ O₅ : 2.923 Ba O : 23.44 WO₃.

Die Genauigkeit der Methode tritt noch besser hervor, wenn man berücksichtigt, dass die Phosphorbestimmung leicht ein wenig zu hoch ausfällt, und die Zahlen auf 3 Ba O bezieht. Man erhält:

- Aus I 3 Ba O : 1.006 P₂ O₅ : 24.22 WO₃.
 Aus II 3 Ba O : 1.008 P₂ O₅ : 24.21 WO₃.
 Aus III 3 Ba O : 1.026 P₂ O₅ : 24.05 WO₃.

Die erhaltenen Zahlen schliessen ein Verhältniss 1 P₂ O₅ : 23 oder 25 WO₃ vollkommen aus und bestätigen die bisher angenommene Formel:

Ber. für 24 WO ₃ , P ₂ O ₅ , 3 Ba O		Gefunden		
		I	II	III
WO ₃	90.23	90.325	90.320	90.224
P ₂ O ₅	2.30	2.297	2.301	2.356
Ba O	7.44	7.368	7.380	7.419
	<u>99.97</u>			

Durch genaues Ausfällen der concentrirten wässrigen Lösung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhält man die freie Säure in würfelförmigen grossen in Wasser sehr löslichen, aber luftbeständigen Krystallen. Durch concentrirte Chlorbaryumlösung wird die Säure wieder vollständig in das Baryumsalz verwandelt, durch Zusatz von Silbernitrat in das in Wasser sehr wenig lösliche, weisse, pulvrige Silbersalz. Kalium- und Ammoniumsalze erzeugen in der Lösung der Säure oder ihrer Salze, bei Gegenwart freier Mineralsäuren noch in starker Verdünnung, sofort dichte, weisse, äusserst feinpulvrige Niederschläge der normalen Kalium- und Ammonium-Salze, welche in kaltem und heissem Wasser so gut wie unlöslich sind. Beide Salze sind für die Duodeciphosphorsäure charakteristisch und gestatten eine sichere Unterscheidung und Trennung von ähnlichen Körpern. Alle genannten Eigenschaften charakterisiren die Duodeciphosphorwolframsäure als ein vollkommenes Analogon der entsprechend zusammengesetzten Molybdänverbindung 3 H₂ O P₂ O₅ 24 MO₃, deren normales unlösliches Ammoniumsalz bekanntlich in der analytischen Praxis Anwendung findet.

Spaltungsversuche der 24 WO₃ Säure durch Alkalien.

Es ist ferner bekannt, dass man durch Auflösen des letztgenannten Salzes in der eben hinreichenden Menge von Ammoniak zu einem

Gemisch von sogenanntem Ammoniumheptamolybdat und dem Ammonsalz einer zweiten an Phosphorsäure viel reicheren, aber nur in ihren Salzen beständigen Phosphormolybdänsäure gelangen kann. Ueberschüssiges Ammoniak spaltet auch dieses Salz vollkommen in Molybdat und Phosphat, da man aus solcher Lösung bekanntlich die Phosphorsäure mit Magnesialösung ausfällen kann. Die oben ausgesprochene Erkenntniss, dass die Phosphorduodeciwolframsäure sich in fast allen Beziehungen wie die homologe gelbe Molybdänverbindung verhält, hat uns veranlasst, die spaltende Wirkung der Alkalien auch auf die genannte Wolframverbindung zu studiren, um zu sehen, ob auch hier die Analogie zum Vorschein komme. Es hat sich dabei herausgestellt, dass zwar die Wolframverbindung ebenfalls gespalten wird, aber in ganz anderer Weise. Wir wollen im folgenden die Versuche in der Reihenfolge beschreiben, wie wir sie angestellt haben, da ein sicheres Resultat nur nach einigem Suchen erhalten werden konnte.

Da sich das oben erwähnte, in Wasser unlösliche weisse pulvrige normale Ammoniumsals und das entsprechende Kaliumsals leicht in wässrigen Alkalien und Ammoniakflüssigkeit, ja schon in den Lösungen der Carbonate unter Kohlensäureentwicklung auflöst und sämtliche normale Salze der Phosphorduodeciwolframsäure stark sauer auf Lackmus reagiren, so konnte der Vorgang der Lösung möglicherweise gleichbedeutend mit dem Uebergang in ein bisher nicht bekanntes neutrales Sals derselben Säure sein. Die Versuche haben diese Voraussetzung nicht bestätigt.

20 g aus dem Natriumsals durch Fällen mit Chlorammonium und Auswaschen dargestelltes Ammoniumsals wurden mit circa 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und unter zeitweisem Umschütteln tropfenweise so lange eine 5procentige Lösung von Ammoniumcarbonat zugesetzt, bis nur noch ganz wenig Sals ungelöst war, welches abfiltrirt wurde. Die erhaltene, farblose auf Lackmus neutral reagirende Lösung liess sich bis zur Syrupdicke eindampfen, ohne Krystalle abzuschneiden, und erstarrte dann nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse. Verdunstet man dagegen die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so beginnt nach einiger Zeit eine Krystallisation grosser, oktaedrischer, in Wasser äusserst löslicher Krystalle eines Ammoniumsalses, bis schliesslich die ganze Flüssigkeit krystallisirt. Das Sals gleicht sehr dem Ammoniummetawolframat, ist jedoch damit nicht identisch. Seine wässrige Lösung reagirt neutral auf Lackmus und schmeckt bitter und zugleich salzig. Da die qualitative Prüfung ergab, dass die Krystalle Phosphorsäure enthielten, eine Reinigung derselben von der anhängenden Mutterlauge aber kaum thunlich war, haben wir versucht durch doppelte Umsetzung zu schwerer löslichen Salzen zu gelangen und zu diesem Ende die concentrirte Lösung der Ammonium-

verbindung mit einer Auflösung von 5 g Chlorbaryum in der Hitze vermischt. Sofort fiel ein unlöslicher voluminöser, aber relativ geringer Niederschlag aus, und das hiervon abgesaugte Filtrat gab in kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation milchweiser, glänzender, zu salmiakähnlichen Aggregaten vereinigter Oktaëder, welche während des Erhaltens fast vollkommen ausfielen. In der davon getrennten Mutterlauge befanden sich neben Spuren derselben Verbindung nur Chlorbaryum und Chlorammonium. Die qualitative Prüfung des Niederschlags ergab nur Spuren von Phosphorsäure, dagegen enthielten die Krystalle Baryum, Ammonium, Phosphorsäure, Wolframsäure und Wasser. Dieselben wurden bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit kaltem Wasser gewaschen, welches nur Spuren davon löst, und sodann aus siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, welche eine sonst eintretende Zersetzung verhindert, zweimal umkrystallisiert, wobei sich die Eigenschaften des Salzes nicht veränderten. Da die Verbindung alle Garantien vollkommener Einheitlichkeit bot, wurde sie analysiert, weil indessen die ersten Analysen mit zu geringen Substanzmengen angestellt worden sind, gaben sie nur ein ungefähres Bild der Zusammensetzung, konnten daher zur Aufstellung einer Formel nicht ausreichen.

- I. 1.2780 g lufttrockenes Salz gaben 0.2665 g Baryumsulfat und 0.9261 g WO_3 .
- II. 1.3530 g lufttrockenes Salz gaben 0.2850 g Baryumsulfat.
- III. 1.8270 g lufttrockenes Salz gaben 0.3770 g Baryumsulfat und 0.0565 g $Mg_2P_2O_7$.
- IV. 1.4741 g lufttrockenes Salz gaben 0.0478 $Mg_2P_2O_7$.
- V. 1.2805 g lufttrockenes Salz verloren durch Glühen 0.1772 Wasser + Ammoniak.
- VI. 1.5492 g lufttrockenes Salz verloren durch Glühen 0.2124 g Wasser + Ammoniak.

	Gefunden						pCt.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
BaO	13.68	13.83	13.55	—	—	—	
P_2O_5	—	—	1.98	2.06	—	—	›
$H_2O + NH_3$	—	—	—	—	13.83	13.71	›

Nimmt man das Mittel aus den vorhandenen Bestimmungen und berechnet die Wolframsäure aus der Differenz, so ergibt sich:

Gefunden	
WO_3	70.77 pCt.

Die vorstehenden Resultate zeigten zunächst, dass die neue Verbindung die Phosphorsäure und Wolframsäure fast in gleichem Verhältniss enthält, wie die als Ausgangsmaterial benutzte Phosphorduodeciwolframsäure, aber mehr als die doppelte Basismenge. Mit Material verschiedener Darstellungen angestellte Analysen bewiesen weiter, dass

das Baryum-Ammoniumsals kaum von constantem Verhältniss der beiden Basen zu erhalten ist, jedoch ist das Verhältniss der Phosphorsäure zur Wolframsäure constant und gleich 1:22, wie die folgenden, mit hinreichender Substanzmenge ausgeführten Analysen beweisen:

- I. 6.8395 g geglähtes Salz gaben 1.6500 Baryumsulfat, 0.2430 g $Mg_2P_2O_7$ und 5.600595 g WO_3 .
 II. 5.6855 g geglähtes Salz gaben 1.3700 g Baryumsulfat, 0.1990 g $Mg_2P_2O_7$ und 4.658601 g WO_3 .
 III. 7.8975 g verloren durch Glühen 1.0580 g Wasser und Ammoniak.
 IV. 6.5600 g verloren durch Glühen 0.8745 g Wasser und Ammoniak.
 Aus I berechnet sich: 1 P_2O_5 : 22.05 g WO_3 : 6.469 g BaO.
 » II berechnet sich: 1 P_2O_5 : 22.40 g WO_3 : 6.559 g BaO.

Da sich die geringe Menge Ammoniak nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen liess, handelte es sich darum, ein Salz mit nur einer Base und von constanter Zusammensetzung darzustellen. Nach längerem Suchen ist uns die Darstellung solcher Salze auf verschiedenen Wegen gelungen, deren Analyse über die richtige Formel der Glieder dieser Reihe keinen Zweifel übrig liess. Versetzt man die Lösung des eben beschriebenen Doppelsalzes mit Silbernitrat in geringem Ueberschuss, so krystallisirt nach kurzer Zeit eine Verbindung in gelben, glänzenden, prismatischen Krystallen, welches sich als ammoniakfrei, dagegen als Silber und Baryum enthaltend erwies und in siedendem Wasser sehr schwer löslich ist. Durch Kochen dieses Salzes mit einem kleinen Ueberschuss von Chlorbaryumlösung wird das Silber als Chlorsilber abgeschieden und das Filtrat liefert während des Abkühlens eine schneeweisse Krystallisation des reinen Baryumsalzes, welches mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und dann aus siedendem unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure umkrystallisirt wurde.

Die Analyse des entwässerten Salzes gab folgendes Resultat:

- I. 5.1005 g gaben 1.3090 g $BaSO_4$, 0.1780 g $Mg_2P_2O_7$ und 4.127089 g WO_3 .
 II. 5.9370 g gaben 1.5300 g $BaSO_4$, 0.2065 g $Mg_2P_2O_7$ und 4.800234 g WO_3 .
 III. 3.7685 g gaben 0.9705 g $BaSO_4$, 0.1340 g $Mg_2P_2O_7$ und 3.0455094 g WO_3 .
 IV. 4.3390 g gaben 0.5705 g Wasser (das Salz war lufttrocken).

Aus I berechnet sich P_2O_5 : 7.000 BaO : 22.18 WO_3 .

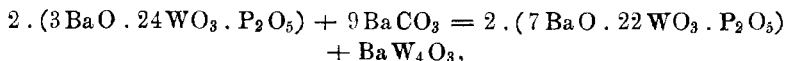
» II » » » : 7.059 » : 22.24 »

» III » » » : 6.900 » : 21.74 »

Berechnet		Gefunden		
für $P_2O_5 \cdot 7BaO \cdot 22WO_3$		I.	II.	III.
P_2O_5	2.25	2.232	2.224	2.274 pCt.
BaO	16.95	16.852	16.922	16.916 »
WO_3	80.79	80.915	80.852	80.815 »

Berechnet für dieselbe Formel mit 53 Mol. Wasser		Gefunden
H_2O	13.12	13.148 pCt.

Die vorstehenden Analysen stimmen so gut, als es erwartet werden kann, auf die Zusammensetzung $7 \text{ Ba O} \cdot 22 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5$. Zu dem gleichen Resultat sind wir nun noch auf einem anderen Wege gelangt. Von der Ueberlegung ausgehend, dass, wenn die gefundene Zusammensetzung richtig ist, bei der Bildung der neuen Salzreihe $\frac{1}{12}$ des Wolframgehaltes der Phosphorduodeciwolframsäure als Wolframat der zur Spaltung dienenden Base abgespalten werden müsse, dessen quantitative Bestimmung eine wünschenswerthe Controlle unsers Resultates abgeben musste, haben wir die Spaltung des Salzes $3 \text{ Ba O} \cdot 24 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5$ durch Baryumcarbonat quantitativ verfolgt. Man durfte eine Zersetzung nach folgender Gleichung für möglich halten:



und demnach eine Abspaltung von $\frac{1}{12}$ der Gesamtwolframsäure als Baryummetawolframat voraussetzen. Die demzufolge ausgeführten Analysen haben zwar diese Annahme nur theilweise bestätigt, jedoch haben sie ebenfalls zu der bereits aufgestellten Formel für das beschriebene, bei dieser Reaction in der That glatt gebildete Baryumsalz geführt. Die Analysen wurden folgendermassen ausgeführt. Ungefähr 10 g des Salzes $3 \text{ Ba O} \cdot 24 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5$ wurden in wenig Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und so lange mit gepulvertem Baryumcarbonat in kleinen Portionen versetzt, als sich dieses noch unter Aufbrausen löste. Ein Ueberschuss der Carbonats muss vermieden werden, da er eine Trübung der Flüssigkeit und weitergehende Zersetzung hervorruft. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle des Salzes $7 \text{ Ba O} \cdot 22 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5$ wurden nach dem Abfiltriren und kurzem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen (ihre Zusammensetzung wurde an reinen umkrystallisirten Präparaten festgestellt) und das zur Trockne abgedampfte Filtrat nach dem Glühen und Wägen ebenfalls analysirt. So wurden folgende Resultate erhalten:

I. 8.70525 g $3 \text{ Ba O} \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 24 \text{ WO}_3$ gaben 5.9275 g $7 \text{ Ba O} \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 22 \text{ WO}_3$ und 3.3810 g Glührückstand des Filtrats, in welchem 0.37462 BaO, 0.0646 $\text{P}_2 \text{ O}_5$ und 2.94178 WO_3 (aus der Differenz bestimmt) gefunden wurden.

II. 7.6287 g $3 \text{ Ba O} \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 24 \text{ WO}_3$ gaben 6.6150 g $7 \text{ Ba O} \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 22 \text{ WO}_3$ und 1.7535 g Glührückstand des Filtrats, in welchem 0.19863 BaO, 0.0307 $\text{P}_2 \text{ O}_5$ und 1.52416 WO_3 gefunden wurden.

Bei Versuch I war die Zersetzung offenbar nicht so weit fortgeschritten, wie bei Versuch II. Dem entsprechend berechnet sich das Molecularverhältniss der im Filtrat enthaltenen Wolframsäure und Phosphorsäure in Versuch I wie $28.34 \text{ WO}_3 : 1 \text{ P}_2 \text{ O}_5$, dagegen in Versuch II wie $30.39 \text{ WO}_3 : 1 \text{ P}_2 \text{ O}_5$.

Beide Versuche zeigen übereinstimmend, dass der Phosphorsäuregehalt des Filtrats geringer ist wie derjenige des zur Spaltung angewandten Salzes, woraus folgt, dass der Phosphorsäuregehalt in dem als zweites und hauptsächlichstes Spaltungsproduct erhaltenen krystallisirten Baryumsalz grösser sein muss, wie der des Ausgangsmaterials. Hiermit stehen die Resultate der nachfolgenden Analysen in bester Uebereinstimmung. Dieselben bestätigen zugleich die Identität der Krystalle mit dem weiter oben beschriebenen, aus dem Silbersalz erhaltenen Salz, $7 \text{ BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{ WO}_3 + 53 \text{ H}_2\text{O}$.

- I. 4.7205 g entwässertes Salz gaben 1.218 BaSO_4 , 0.1620 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 3.817078 WO_3 .
 II. 5.4103 g entwässertes Salz gaben 1.8975 BaSO_4 , 0.1840 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 4.375238 WO_3 .
 III. 5.7380 g entwässertes Salz gaben 1.4820 BaSO_4 , 0.2040 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 4.634358 WO_3 .
 IV. 6.5840 g lufttrockenes Salz gaben 0.8460 g Wasser.

Aus I berechnet sich $\text{P}_2\text{O}_5 : 7.163 \text{ BaO} : 22.54 \text{ WO}_3$ oder $0.977 \text{ P}_2\text{O}_5 : 7.00 \text{ BaO} : 22.02 \text{ WO}_3$.

Aus II berechnet sich $\text{P}_2\text{O}_5 : 7.255 \text{ BaO} : 22.81 \text{ WO}_3$ oder $0.964 \text{ P}_2\text{O}_5 : 7.00 \text{ BaO} : 22.008 \text{ WO}_3$.

Aus III berechnet sich $\text{P}_2\text{O}_5 : 6.924 \text{ BaO} : 21.74 \text{ WO}_3$ oder $1.011 \text{ P}_2\text{O}_5 : 7.00 \text{ BaO} : 22.12 \text{ WO}_3$.

Ber. für $7 \text{ BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{ WO}_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
BaO	16.95	16.94	16.96	16.96 pCt.
P_2O_5	2.25	2.195	2.169	2.274 »
WO_3	80.79	80.86	80.87	80.76 »
Berechnet für dieselbe Formel mit 53 Mol. Wasser		Gefunden		
H_2O	13.12	12.85 pCt.		

Die vorstehenden Analysen beziehen sich auf Producte verschiedener Darstellung, beweisen also die constante Zusammensetzung des Baryumsalzes.

Nachdem sich durch die beschriebenen Versuche herausgestellt hatte, dass bei der Spaltung des normalen Ammonium- und Baryumsalzes der Phosphorduodeciwolframsäure mit der eben hinreichenden Menge derselben Base als hauptsächlichste Spaltungsproducte Salze gebildet werden, welche sich von einer Säure $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{ WO}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ableiten, haben wir schliesslich noch die Spaltung des normalen Kaliumsalzes durch Kaliumcarbonat untersucht und dabei, wie kaum anders zu erwarten war, ein Kaliumsalz $7 \text{ K}_2\text{O} \cdot 22 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ als Hauptproduct erhalten. Das gleiche Salz konnte aus dem Baryumsalz durch doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfat dargestellt werden. Dieses

sowie noch einige andere Salze der Formel $7MO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$, die gut krystallisiren und ohne Ausnahme in Wasser leicht zu neutral reagirenden Flüssigkeiten löslich sind, wollen wir später beschreiben. Hier nur noch ein Wort über die der neuen Salzreihe zu Grunde liegende Säure.

Wir haben natürlich den Versuch gemacht, dieselbe aus ihren Salzen abzuscheiden und uns überzeugen müssen, dass dies deshalb unmöglich ist, weil sich die Säure hierbei in zwei neue zerlegt, die beide in freiem Zustande darstellbar sind, und von denen die eine identisch mit der Phosphorduodeciwolframsäure ist, während die andere bisher unbekannt zu sein scheint. Versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung des Salzes $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$, welches in grossen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Quadrat-Oktaedern krystallisirt, mit Salzsäure im Ueberschuss, so fällt augenblicklich ein dichter, feinpulvriger, weisser, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag aus, welcher das normale Kaliumsalz der Phosphorduodeciwolframsäure, $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$, ist. Das Filtrat scheidet nach kurzer Zeit, besonders auf Zusatz von etwas festem Chlorkalium einen aus glänzenden, sechsseitigen Säulen bestehenden Niederschlag eines in Wasser leicht löslichen Kaliumsalzes aus. Ganz entsprechend zersetzt sich das Baryumsalz, $7BaO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$, in zwei lösliche Baryumsalze, von denen das eine mit dem Salz, $3BaO \cdot 24WO_3 \cdot P_2O_5$, identisch ist, während das andere dem prismatischen Kaliumsalz entspricht und durch Chlorkalium in dieses verwandelt wird. Die eingehende Untersuchung dieser interessanten Verhältnisse wird Gegenstand der nächsten Mittheilung sein. Da die Säure $7H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$ sich in die Säure $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$ und nur eine andere complexe Säure zerlegt, so würde man annehmen dürfen, dass die neue Verbindung reicher an Phosphorsäure sein müsse, als die Verbindung $7H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$, vorausgesetzt, dass bei dieser Zersetzung keine Phosphorsäure abgespalten wird. Jedoch ist das Gegentheil der Fall.

Aachen, 8. Juli 1891.

Anorganisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule.