

Bekanntlich wird diese sonderbare Molekularverbindung erhalten, wenn man metallisches Zink in concentrirte Salmiaklösung bringt; ebenso geht deren Bildung im Leclanché-Element vor sich. Es muss deshalb das Ion (NH_4) in Ammoniak und freien Wasserstoff gespalten werden, welch' Letzterer entweicht, während das Ammoniak sich mit den Chlor- und Zink-Ionen zu $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_3)$ zusammenlegt.

Es ist mir bekannt geworden, dass über die Zusammensetzung dieser in Leclanché-Elementen auftretenden Krystalle mehrmals gestritten worden ist. So ist eine derartige Meinungsdivergenz Ursache eines Aufsatzes von Priwoznik, in diesen Ber. 9 [1876], 612, gegen Davis. Ich kann die Beobachtungen des Hrn. Priwoznik nur bestätigen. Seine Verbindung ist offenbar identisch mit der meinigen: die Krystalle werden durch Wasser zersetzt unter Bildung von Zinkoxychlorid; sie haben die Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_3)$.

Die Uebereinstimmung der krystallographischen Daten der von mir untersuchten Krystalle mit denen Marignac's, ist ein neuer Beleg für die richtige Auffassung des Hrn. Priwoznik.

Auch ich fand, dass die Krystalle beim Erwärmen schmelzen, unter Abgabe von Ammoniakgas.

Haag, 27. September 1902.

564. G. v. Knorre und E. Schäfer: Zur Kenntniss der Kaliumwolframbronze.

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Im Jahre 1883 hat der Eine von uns eingehende Angaben über die Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Kaliumwolframbronze veröffentlicht ¹⁾.

Die Darstellung der Bronze erfolgte durch Reduction von sauren Kaliumwolframaten mit Wasserstoff, Leuchtgas und Zinn oder auch auf elektrolytischem Wege.

Auf Grund der angestellten Versuche und zahlreicher Analysen ergab sich, dass es nur eine einzige Kaliumbronze giebt, und dass sich demnach das Kalium bezüglich der Bildung von Bronzen wesentlich anders verhält als das Natrium, welches vier verschiedene Bronzen liefert ²⁾.

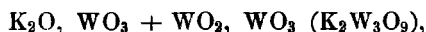
¹⁾ G. v. Knorre, Journ. f. prakt. Chem., Neue Folge 1883, Bd. 27, S. 49—65; 91—93.

²⁾ Vgl. über Natriumbronzen Jul. Philipp, diese Berichte 15, 499—510.

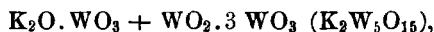
Die Kaliumbronce, deren Zusammensetzung der Formel $K_2W_4O_{12}$ entspricht, ist zuerst von Laurent¹⁾ durch Reduction von saurem Kaliumwolframat mit Wasserstoff erhalten worden; man hielt sie bis 1883 allgemein für mit der purpurrothen Natriumbronce, $Na_2W_3O_9$, analog zusammengesetzt und gab ihr deshalb früher die Formel $K_2W_3O_9$; eine Analyse war aber bis dahin nicht ausgeführt worden.

Zettnow²⁾ will ausserdem eine Kaliumbronce von der Formel $K_2WO_4 + 4 WO_2$ erhalten haben. Deren Existenz ist indessen ganz unwahrscheinlich, wie durch den Einen von uns früher nachgewiesen wurde (a. a. O., S. 63, 64).

In neuerer Zeit sind nun wiederum Angaben über Wolframbroncen von L. A. Hallopeau veröffentlicht worden³⁾; derselbe glaubt durch Reduction von Kaliumparawolframat mit Wasserstoff eine Kaliumbronce von der Zusammensetzung



dagegen durch Einwirkung von Zinn auf geschmolzenes Kaliumparawolframat eine Bronce von der Formel



die der blauen Natriumwolframbronce ($Na_2W_5O_{15}$) entsprechen würde, dargestellt zu haben.

Die früheren eingehenden Veröffentlichungen des Einen von uns über die Kaliumbronce scheinen dabei von Hallopeau übersehen worden zu sein, wenigstens erwähnt er an keiner Stelle den Umstand, dass nach diesen früheren Angaben nur eine einzige Kaliumbronce von der Formel $K_2W_4O_{12}$ entstehen soll.

Wenn es auch auf Grund der zahlreichen früheren Versuche fast als überflüssig erschien, haben wir doch die Angaben Hallopeau's bezüglich der Kaliumwolframbroncen einer eingehenden kritischen Nachprüfung unterworfen, um eine endgültige Entscheidung darüber treffen zu können, ob in der That nur eine einzige Bronce $K_2W_4O_{12}$ existirt, oder ob gemäss den Angaben Hallopeau's wirklich zwei Broncen $K_2W_3O_9$ und $K_2W_5O_{15}$ bestehen.

Hallopeau führt in seinen Arbeiten die folgenden analytischen Belege an:

1. Für die durch Reduction mit Wasserstoff erhaltene angebliche Bronce $K_2W_3O_9$.

Ber. K_2O	12.14,	W	71.32.
Gef. »	12.37, 11.51,	»	71.36, 71.95.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [2] 67, 219.

²⁾ Pogg. Ann. 130, 262.

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 746 [1898]; 21, 267—269; Ann. Chim. Phys. [7] 19, 106 ff. [1900].

2. Ferner für die durch Reduction mit Zinn erhaltene angebliche Bronze $K_2W_5O_{15}$.

Ber. K_2O 7.59, W 74.31.
Gef. » 7.33, » 75.21.

Hallopeau hat die Analysen in folgender Weise ausgeführt:

P g der Substanz wurden in einem Porzellanschiffchen bei Rothgluth im Sauerstoffstrome oxydirt und die Gewichtszunahme (p) ermittelt. Das Oxydationsproduct (P + p) wurde darauf durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze die Wolframsäure nach der Berzelius'schen Methode mit Mercuronitrat gefällt. Aus dem Gewicht (p_1) der durch Glühen des Mercurwolframats erhaltenen Wolframsäure berechnet Hallopeau den Wolframgehalt; die Differenz (P + p) - p_1 ergibt das Gewicht der Base.

Abgesehen davon, dass Hallopeau die bei den Analysen verwandten Gewichtsmengen nicht im Einzelnen angiebt und in Folge dessen eine Nachrechnung nicht möglich ist, ergibt sich aus dem beschriebenen Verfahren der Analyse, dass die Ermittlung des Alkaligehaltes nur durch eine Differenzbestimmung erfolgt, und dass dieselbe aus diesem Grunde nicht allzu genau sein kann. Weiterhin erscheint es doch gewagt, wenn sich Hallopeau z. B. bei der mit Zinn erhaltenen Bronze 2. mit nur einer Analyse begnügt, obwohl der Werth für Wolfram mit dem theoretischen schlecht übereinstimmt.

Ferner ist es als recht bedauerlich zu bezeichnen, dass Hallopeau nicht von dem werthvollen Hilfsmittel bei der Analyse dieser Körper Gebrauch gemacht hat, welches die früher von Philipp und Schwebel¹⁾ gefundene Thatsache darbietet, dass nämlich die sonst gegen chemische Agentien so widerstandsfähigen Bronzen durch ammoniakalische Silberlösung leicht zersetzt werden: Silber scheidet sich aus und Alkaliwolframat geht in Lösung. Die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist ein Maass für den Sauerstoff, welcher von den Bronzen bei vollständiger Oxydation aufgenommen wird. Da 216 Th. Silber äquivalent sind 16 Th. Sauerstoff, so ist die Genauigkeit dieser Methode eine grosse; einigermassen sichere Schlüsse über die Zusammensetzung einer Bronze lassen sich nach unserem Ermessen ohne Anwendung dieser Methode überhaupt nicht ziehen²⁾.

Ferner ist noch bezüglich der Angaben von Hallopeau der folgende Umstand hervorzuheben: er reinigt die Bronzen durch aufeinander folgende Behandlung mit kochendem Wasser, concentrirter Salzsäure und siedender, 50-procentiger Kaliumcarbonatlösung. Bei dieser Art der Behandlung ist es aber nicht möglich, mit Sicherheit die niederen Oxyde des Wolframs zu beseitigen, welche bei der Re-

¹⁾ Diese Berichte 12, 2234 [1879].

²⁾ Vergl. über dieses Untersuchungsverfahren Philipp, diese Berichte 15, 500—502 [1882] und v. Knorre, Journ. f. prakt. Chem. 27, 51—53 [1883].

duction von sauren Wolframaten mit Wasserstoff oder Zinn stets auftreten und die Bronzen verunreinigen. Je länger man reducirend arbeitet, um so weiter schreitet die Reduction vor, sodass unter Umständen beträchtliche Mengen Wolframdioxyd und event. sogar metallisches Wolfram der Bronze beigemischt sein können¹⁾. Um nun etwa gebildetes Wolfram und Wolframdioxyd zu beseitigen, ist es zweckmässig, bezw. sogar erforderlich, auch Königswasser zur Reinigung der Bronzen zu verwenden.

Beiläufig sei bemerkt, dass saure Lithiumwolframate, welche auf 1 Mol. Li_2O 1.5—2.4 Mol. WO_3 enthalten, bei der Reduction mit Wasserstoff sogar ausschliesslich Wolframdioxyd als Reductionsproduct liefern, wie es der Eine von uns schon im Jahre 1883 gefunden und beschrieben hat²⁾. Dieselbe Beobachtung hat viel später auch Hallopeau gemacht und beschreibt dieselbe als neu, ohne dabei die früheren Arbeiten des Einen von uns zu erwähnen. Hallopeau empfiehlt sogar die Reduction von Lithiumparawolframat mit Wasserstoff als ein für die Darstellung von Wolframdioxyd geeignetes Verfahren und giebt bei dieser Gelegenheit an, dass WO_2 weder von kalter, noch von warmer, concentrirter Salzsäure angegriffen wird; es ist daher nach Hallopeau erforderlich, bei der Darstellung von Kalium- oder Natrium-Bronzen die Temperatur so zu regeln, dass dabei die Bildung von Wolframdioxyd vermieden wird. Das lässt sich aber praktisch nicht durchführen; versucht man z. B. den Process der Reduction eines sauren Wolframats mit Wasserstoff durch quantitative Bestimmungen zu verfolgen, so scheidet die Operation an dem Umstande, dass es nicht möglich ist, ein constantes Gewicht zu erzielen; je länger bei sonst gleich bleibender Temperatur Wasserstoff einwirkt, desto weiter schreitet auch die Reduction.

Als z. B. gewogene Mengen des Gemisches K_2O , 4WO_3 in einer tarirten Kugelhöhre im Wasserstoffströme erhitzt wurden, betragen die Gewichtsverluste 1.43—9.48 pCt.³⁾; es war also nicht nur Dioxyd, sondern auch bereits metallisches Wolfram in nicht unbeträchtlicher Menge entstanden.

Um daher diese Beimengungen zu entfernen, ist es stets zweckmässig, auch Königswasser bei der Reinigung zu verwenden. Als rein kann eine Bronze überhaupt erst dann angesehen werden, wenn schliesslich bei der Sauerstoffbestimmung durch Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung constante Werthe erhalten werden.

Bei der Herstellung der reinen Kaliumbronze ist endlich noch der Umstand durchaus zu beachten, dass sich bei Verwendung von Natrium

¹⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. **27**, 58, 59 [1883].

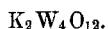
²⁾ Desgl. S. 68, 69.

³⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. **27**, 59 [1883].

enthaltenden Ausgangsmaterialien Doppelverbindungen (Kaliumnatriumwolframbroncen) bilden¹⁾; häufig ist z. B. käufliche Wolframsäure so natriumhaltig, dass man bei Verwendung derselben eine Doppelbronce erhält.

Nur unter Beachtung aller der vorstehend genannten Momente ist es möglich, reine Broncen zu erhalten.

Bei den früher von dem Einen von uns ausgeführten, an dieser Stelle nicht im Einzelnen zu wiederholenden 13 Analysen von Präparaten, die durch Reduction mit Wasserstoff, Leuchtgas, Zinn und auf elektrolytischem Wege erhalten waren, wurden die folgenden Minimal- und Maximal-Werthe gefunden²⁾:



Ber. WO_3 92.25³⁾, K_2O 9.34, Ag 21.47 (entspr. 1.59 O)
Gef. WO_3 92.0—92.79, K_2O 8.91—9.68, Ag 20.60—21.57 (entspr. 1.52—1.60 O).

Da die zahlreichen Präparate nach verschiedenen Methoden unter Anwendung verschiedenartig zusammengesetzter Mischungen hergestellt waren, und dabei doch stets nur ein und dieselbe Bronze erhalten wurde, so erschien es uns von vornherein als sehr unwahrscheinlich, dass, entsprechend den Angaben Hallopeau's, zwei Kaliumbroncen existiren sollten, deren Zusammensetzung bezüglich des Sauerstoff- und des Alkali-Gehaltes von der Bronze $K_2W_4O_{12}$ nicht unerheblich abweicht.

Dass es in der That nur eine Kaliumbronce und zwar von der Formel $K_2W_4O_{12}$ giebt, folgt auch aus den neuen, im Nachstehenden beschriebenen Versuchen.

Experimenteller Theil.

Sämmtliche der im Folgenden beschriebenen Versuche sind von dem Einen von uns (E. Schäfer) ausgeführt⁴⁾.

Reduction mit Leuchtgas oder Wasserstoff.

1. Nach den früheren Angaben des Einen von uns⁵⁾ wurde Kaliumbronce wie folgt hergestellt.

Wolframsäure und Kaliumbicarbonat wurden im Platintiegel in dem Mengenverhältniss zusammengeschmolzen, dass in der Mischung auf 1 Mol. K_2O

¹⁾ Desgl. S. 65—68.

²⁾ Vergl. a. a. O. S. 63.

³⁾ Entsprechend 73.18 pCt. Wolfram.

⁴⁾ Ich veranlasste Hrn. E. Schäfer, der sich bis dahin mit eigenen Untersuchungen über Wolframverbindungen noch nicht befasst hatte, eine kritische Nachprüfung der Arbeiten Hallopeau's, betr. die Kaliumwolframbroncen, vorzunehmen und im Anschluss daran auch einige der von mir früher ausgeführten Versuche zu wiederholen.

v. Knorre.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. **27**, 58 [1883].

4 Mol. WO_3 vorlagen. Die zerkleinerte Schmelze wurde in einer Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase zum Glühen erhitzt und im Leuchtgasstrome reducirt. Die Reinigung der Masse erfolgte durch Auskochen mit Wasser, Kalilauge, Salzsäure, Königswasser und schliesslich wieder mit Kalilauge und Wasser.

Analysen: a) 0.1499 g Bronze reducirten 0.0319 g oder 21.28 pCt. Silber, entsprechend 1.57 pCt. Sauerstoff. — b) 0.3528 g nahmen, bei Luftzutritt geglüht, zu um 0.0054 g oder 1.53 pCt. — c) 0.3066 g lieferten, nach Wöhler's Methode ¹⁾ analysirt, 0.2843 g WO_3 , entsprechend 73.57 pCt. W. — d) 0.6764 g lieferten, nach Wöhler's Methode analysirt, 0.6258 g WO_3 , entsprechend 73.41 pCt. W und 0.1143 g Kaliumsulfat, entsprechend 9.13 pCt. K_2O .

Ber. für $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$		Gefunden				Ber. für $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$ nach Hallopeau
		a	b	c	d	
W	73.18	—	—	73.57	73.41	71.32
K_2O	9.34	—	—	—	9.13	12.14
O (Deficit)	1.59	1.57	1.53	—	—	2.06

Aus dem Versuch 1. ergibt sich demnach in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben des Einen von uns für die Kaliumwolframbronze die Formel $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$, und die analytischen Ergebnisse schliessen die Hallopeau'sche Formel $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$ aus.

2. Die geschmolzene und gepulverte Mischung K_2O , 4WO_3 ²⁾ wurde, nach den Angaben Hallopeau's, in Porzellanschiffchen vertheilt, in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht und im Verbrennungssofen bis fast zum Schmelzen des Glases erhitzt, während ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden lang ein langsamer Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde.

Ein Theil (a) des erzielten Reductionsproductes wurde, wie im Versuch 1 beschrieben, unter Mitwirkung von Königswasser gereinigt, ein zweiter Theil (b) dagegen genau nach den Angaben Hallopeau's nur mehrmals mit heissem Wasser, kalter, concentrirter Salzsäure, kochender 50-procentiger Kaliumcarbonatlösung und zum Schluss mit kaltem Wasser behandelt, ohne dass auch Königswasser zur Reinigung diente.

a) Die Analyse des unter Mitwirkung von Königswasser gereinigten Antheiles ergab 1.50 pCt. O, 72.60 pCt. W und 9.22 pCt. K_2O , in befriedigender Uebereinstimmung mit den für die Formel $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ berechneten Werthen (1.59 pCt. O, 73.18 pCt. W und 9.34 pCt. K_2O).

¹⁾ Bezüglich der Ausführung der Wöhler'schen Methode sei auf die früheren Angaben im Journ. f. prakt. Chem. 27, 56 [1883] verwiesen und an dieser Stelle nur bemerkt, dass nach erfolgter Oxydation des Schwefelungsproductes durch Königswasser ein Eindampfen der Flüssigkeit zur Trockne doch als zweckmässig anzurathen ist.

²⁾ Nach den früheren Erfahrungen des Einen von uns eignen sich für die Reduction mit Leuchtgas oder Wasserstoff am besten Gemische, welche auf 1 Mol. K_2O 3—4 Mol. WO_3 enthalten.

b) Das ohne Anwendung von Königswasser nach Hallopeau gereinigte Product lieferte dagegen die folgenden Ergebnisse:

$K_2W_3O_9$ (nach Hallopeau). Ber. O 2.06, W 71.32, K_2O 12.14.
Gef. » 1.65, » 75.64, » 5.89.

Die unter b) angeführten Zahlen stimmen also in keiner Weise auf die Hallopeau'sche Formel $K_2W_3O_9$; das Product b) stellt vielmehr nichts weiter dar als die durch niedere Wolframoxyde verunreinigte Bronze $K_2W_4O_{12}$.

c) Zum Beweis hierfür wurde der Rest des Productes b) einer nachträglichen Reinigung mit Königswasser und Kaliumcarbonat unterworfen.

0.3242 g des nunmehr erhaltenen Productes reducirten 0.0696 g oder 21.46 pCt. Silber, entsprechend 1.59 pCt. Sauerstoff.

Ferner zeigten 0.2896 g Bronze, bei Luftzutritt oxydirend gegläht, eine Gewichtszunahme von 0.0045 g, entsprechend 1.55 pCt. Sauerstoff.

Da die vorliegenden Sauerstoffbestimmungen derartig genau ausfielen, erübrigte sich eine weitere Bestimmung von Wolfram und Kalium.

Also auch bei dem Versuche 2. war zweifellos die Bronze $K_2W_4O_{12}$ entstanden.

3. Bei den Versuchen 1 und 2 diente ein saures Kaliumwolframmat als Ausgangsmaterial, welches auf 1 Mol. K_2O 4 Mol. WO_3 enthielt; nun reducirt aber Hallopeau Kaliumparawolframmat mit Wasserstoff, benutzt also eine Schmelze, welche auf 1 Mol. K_2O nur 2.4 Mol. und nicht 4 Mol. WO_3 enthält. Um daher genau nach den Angaben Hallopeau's zu arbeiten, wurde endlich noch reines Kaliumparawolframmat (5 K_2O , 12 WO_3 + 11 H_2O) hergestellt und das entwässerte Salz in einem Porzellanschiffchen $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Verbrennungsofen unter Ueberleiten von Wasserstoff bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Das Reductionsproduct wurde darauf nacheinander mit Wasser, Salzsäure, Königswasser, sowie Kaliumcarbonatlösung ausgekocht und schliesslich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das gereinigte Product bestand aus roth-violetten Krystallen.

A n a l y s e n :

a) 0.3886 g reducirten 0.0786 g oder 20.22 pCt. Silber, entsprechend 1.50 pCt. Sauerstoff. — b) 0.2962 g lieferten 0.0593 g oder 20.04 pCt. Silber, entsprechend 1.48 pCt. Sauerstoff. — c) 0.6583 g Bronze lieferten, nach Wöhler's Verfahren analysirt, 0.6064 g WO_3 , entsprechend 73.09 pCt. W und 0.1085 g K_2SO_4 , entsprechend 8.91 pCt. K_2O .

	Berechnet für $K_2W_4O_{12}$	Gefunden			Berechnet für $K_2W_3O_9$ (nach Hallopeau)
		a	b	c	
W	75.18	—	—	73.09	71.32
K_2O	9.34	—	—	8.91	12.14
O	1.59	1.50	1.48	—	2.06.

Zweifellos erhält man also auch bei Anwendung von Kaliumparawolframmat die Bronze $K_2W_4O_{12}$ und nicht etwa ein Präparat, dem die Hallopeau'sche Formel $K_2W_3O_9$ zuzuschreiben wäre.

Uebrigens ergibt sich auch schon aus den Angaben in der früheren Veröffentlichung des Einen von uns mit aller Sicherheit, dass bei der Reduction von Kaliumparawolframat mit Wasserstoff oder Leuchtgas die Bronze $K_2W_4O_{12}$ entstehen muss.

Es lieferten nämlich Schmelzen, die auf 1 Mol. K_2O 1.5 Mol., 2 Mol., 2.5 Mol., 3 Mol. WO_3 u. s. w. enthielten, mit Wasserstoff reducirt, in allen Fällen nur die Bronze $K_2W_4O_{12}$.

Bei der Analyse der betreffenden Präparate wurden früher die folgenden analytischen Ergebnisse erhalten¹⁾:

Molekulares Verhältniss von $K_2O : WO_3$ in der Schmelze	Ag	O (berechnet aus der Silbermenge)	K_2O
1 : 1.5	22.14	1.64	—
1 : 2	21.69	1.60	—
1 : 2.5	21.24	1.57	9.68
Für $K_2W_4O_{12}$ berechnet	21.47	1.59	9.34

Berücksichtigt man insbesondere, dass das molekulare Verhältniss 1 $K_2O : 2.5 WO_3$ sehr annähernd der Zusammensetzung des Parawolframats entspricht, so folgt demnach auch aus diesen Zahlen mit aller Sicherheit, dass sich bei der Reduction von Kaliumparawolframat die Bronze $K_2W_4O_{12}$ bilden muss. Nebenbei sei bemerkt, dass sich bei der Reduction der leicht schmelzbaren Gemische 2 K_2O , 3 WO_3 und K_2O , 2 WO_3 auf der Oberfläche der Schmelze sehr häufig eine Schicht von metallischem, zinnweissem Wolfram bildet; unter dieser Schicht scheidet sich die Bronze $K_2W_4O_{12}$ ab, aber stets in verhältnissmässig geringerer Menge als bei Anwendung von Schmelzen mit höherem Wolframsäuregehalte. Bei Verwendung von Schmelzen, welche auf 1 Mol. K_2O 1.5—2.5 Mol. WO_3 enthalten, ist es daher zur möglichsten Entfernung des Wolframs unbedingt erforderlich, das Reductionsproduct auch mit Königswasser zu reinigen. Uebrigens giebt Hallopeau in seiner Arbeit selbst an, dass sich bei höherer Temperatur (»rouge vif«) bei der Reduction von Kaliumparawolframat mit Wasserstoff metallisches Wolfram bildet.

Reduction mit Zinn.

Bei Anwendung von Zinn zur Reduction des sauren Kaliumwolframats ist nach den Erfahrungen des Einen von uns²⁾ die Ausbeute an Bronze stets eine sehr viel geringere als bei der Reduction mit Wasserstoff. Am leichtesten lässt sich die reine Bronze $K_2W_4O_{12}$ bei Anwendung des geschmolzenen Gemisches K_2O , 2 WO_3 erhalten.

¹⁾ A. a. O. S. 62, 63.

²⁾ A. a. O. S. 59, 60.

Zwei aus diesem Gemisch durch Einwirkung von Zinn früher erhaltene Broncen reducirten aus ammoniakalischer Silberlösung 20.72 und 21.30 pCt. Silber, entsprechend 1.53 und 1.58 pCt. Sauerstoff, in guter Uebereinstimmung mit den für die Formel $K_2W_4O_{12}$ berechneten 1.59 pCt.

Im Gegensatz dazu will Hallopeau — wie bereits Eingangs der Arbeit erwähnt wurde — durch Einwirkung von Zinn auf geschmolzenes Kaliumparawolframat einen Körper von der Formel $K_2W_3O_{15}$ erhalten haben.

Er erhitzt Kaliumparawolframat eine Stunde lang mit einem kleinen Stückchen Zinn (*«L'experience se fait très facilement en chauffant pendant une heure du paratungstate de potassium avec un petit morceau d'étain»*). Die Operation nimmt Hallopeau in einem Porzellantiegel bei einer Temperatur vor, welche zum Schmelzen des Parawolframats ausreicht. Die Reinigung der Masse bewirkt er mit kochendem Wasser, Salzsäure und 50-procentiger Kaliumcarbonatlösung in der bereits im Vorstehenden beschriebenen Weise.

Der Rückstand soll dann einen tiefblau gefärbten, pulverförmigen Körper bilden, welcher sich unter dem Mikroskop als aus prismatischen Krystallen bestehend erweist. Leider macht Hallopeau gar keine näheren Angaben über das angewandte Mengenverhältniss von Zinn und Parawolframat, sodass dadurch eine Nachprüfung erheblich erschwert wird. Ueber die von Hallopeau für die Formel $K_2W_3O_{15}$ gebrachten analytischen Belege ist bereits im Vorstehenden berichtet worden. Er hat sich damit begnügt, nur eine Wolframbestimmung auszuführen und diese differirt dazu noch gegen die berechnete Menge um 0.9 pCt.; es erscheint daher jedenfalls im hohen Grade gewagt, daraufhin eine bestimmte Formel aufzustellen. Dazu kommt noch der Umstand, dass die von Hallopeau erhaltene Substanz zweifellos nicht einheitlich war, denn er beobachtete in derselben bei mikroskopischer Betrachtung auch noch vereinzelte, rothviolette Krystalle, die den bei der Reduction mit Wasserstoff erhaltenen ähnlich waren.

Die Versuche Hallopeau's, die rothviolette Substanz durch Reduction mit Zinn in grösserer Menge zu erhalten, schlugen fehl; als die Einwirkung des Zinns auf das Parawolframat bis zu 6 Stunden verlängert wurde, hatte sich, neben krystallisirtem Zinnoxid, nur metallisches Wolfram gebildet. Ueber den von Hallopeau bei der Einwirkung von Zinn erhaltenen blauen Körper seien die folgenden Angaben gemacht.

Bei den früheren zahlreichen Versuchen des Einen von uns, betreffend die Darstellung der Kaliumbronce $K_2W_4O_{12}$ mit Zinn, wurden gelegentlich mehrfach auch schöne, dunkelblaue Prismen erhalten, welche man in Folge ihrer äusseren Beschaffenheit auf den ersten Blick für eine Bronze halten konnte; diese Verbindung zeigte indessen bei der Oxydation keine, oder doch nur eine ganz geringfügige Gewichtszunahme, sodass zweifellos keine Bronze, sondern ein Wol-

framat vorliegt; die Analyse führte zu der Formel eines Kaliumoctowolframats, $K_2W_8O_{25}$ ¹⁾).

Die hierauf bezüglichen früheren Angaben des Einen von uns (a. a. O. S. 59) lauten wie folgt:

»Das Gemisch $2K_2O$, $5WO_3$ ²⁾ lieferte dagegen bei kurzer Dauer des Processes ($\frac{1}{4}$ Std.) und wenig Zinn ein Gemenge von $K_2W_4O_{12}$ und $K_2W_8O_{25}$; dieses Gemenge sieht im trocknen Zustande homogen aus und besitzt eine dunkelblaue bis schwarze Farbe; das Pulver ist schmutzig grün. Unter Wasser in der Porzellanschale erkennt man aber die röthlichen Krystalle von $K_2W_4O_{12}$ und noch besser kann man dies unter dem Mikroskop beobachten; es lassen sich deutlich rechteckige, rothe Prismen ($K_2W_4O_{12}$) und regelmässige, rechteckige, blaugefärbte Täfelchen ($K_2W_8O_{25}$) unterscheiden.«

Nach unserem Ermessen ist daher nicht daran zu zweifeln, dass die angebliche Hallopeau'sche Bronze $K_2W_5O_{15}$ nichts weiter ist als das Kaliumoctowolframat. Hallopeau findet in seinem Präparate 75.21 pCt. Wolfram in guter Uebereinstimmung mit den für $K_2W_8O_{25}$ berechneten 75.47 pCt., während sich für $K_2W_5O_{15}$ nur 74.31 pCt. berechnen; dass die indirecte Alkalibestimmung Hallopeau's nicht allzugenu sein kann, wurde bereits im Vorstehenden hervorgehoben. Zu bedauern ist, dass Hallopeau die Gewichtszunahme seines Präparates durch Glühen bei Luftzutritt nicht angiebt.

1. Zum Ueberfluss wurde von dem Einen von uns die Reduction des Gemisches K_2O , $2WO_3$ durch Zinn auf's Neue vorgenommen. Das Gemisch wurde im Porzellantiegel bis zum ruhigem Fluss erhitzt und allmählich Zinn in Form von kleinen Stückchen Stanniel zugefügt; die Menge des Zinns betrug ungefähr 50 pCt. vom Gewicht der in der Schmelze befindlichen Wolframsäure. Die Masse blieb, nachdem alles Zinn zugegeben war, nach $1\frac{1}{2}$ Std. in ruhigem Fluss.

Das Reactionsproduct wurde darauf nach dem Erkalten der Reihe nach mit kochendem Wasser, Salzsäure, Königswasser, Kaliumcarbonat und Wasser behandelt.

Bei der Analyse von zwei in dieser Weise gewonnenen Präparaten I und II wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

$K_2W_4O_{12}$. Ber. W 73.18, K_2O 9.34, O 1.59.

$K_2W_5O_{15}$. » » 74.31, » 7.59, » 1.28.

	I.	II.
Gef. »	72.60, » 9.89, » 1.68, 1.56, 1.56,	1.68.

Zweifellos liegt also auch in diesem Falle die Bronze $K_2W_4O_{12}$ vor, wofür nicht nur die analytischen Ergebnisse sprechen, sondern auch schon die äussere Beschaffenheit der Bronze, welche mit derjenigen der durch Wasserstoff erhaltenen durchaus übereinstimmt.

¹⁾ Vergl. a. a. O. S. 59, 64, 91—93.

²⁾ Also sehr annähernd der Zusammensetzung des entwässerten Parawolframats entsprechend.

2 Endlich wurde noch — genau den Angaben Hallopeau's entsprechend — reines Kaliumparawolframat durch Zinn reducirt. Das Salz wurde in einem Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt, und darauf in die Schmelze ein kleines Stückchen Zinn eingetragen ¹⁾. Die ganze Masse blieb eine Stunde lang in Fluss.

Nach der Reinigung (unter Mitauwendung von Königswasser) hinterblieb ein Gemenge von rothvioletten mit blauen Krystallen, welches im trocknen Zustande homogen aussah und eine dunkelblaue Farbe besass, genau wie dies auch bereits früher von dem Einen von uns beobachtet werden konnte. Das specifisch leichtere blaue Product wurde durch vorsichtiges Schlämmen möglichst beseitigt und der hinterbleibende Rückstand analysirt.

$K_2W_4O_{12}$. Ber. W 73.18, K_2O 9.34, O 1.59.

$K_2W_5O_{15}$. » » 74.31, » 7.59, » 1.28.

Gef. » 73.41, » 8.54, » 1.45.

Das Präparat bestand demnach auch in diesem Falle im Wesentlichen aus der Bronze $K_2W_4O_{12}$; eine volle Uebereinstimmung mit den für die Formel $K_2W_4O_{12}$ berechneten Werthen war überhaupt nicht zu erwarten, da sich durch das Abschlämmen das Octowolframat nicht vollständig entfernen lässt.

Aus dem Vorstehenden folgt in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben des Einen von uns, dass es nur eine einzige Kaliumbronze (von der Formel $K_2W_4O_{12}$) giebt, und dass für die Existenz der beiden von Hallopeau beschriebenen angeblichen Kaliumbronzen $K_2W_3O_9$ und $K_2W_5O_{15}$ auch nicht der geringste Beweis vorliegt ²⁾.

Charlottenburg, im September 1902.

565. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber die β -Naphtolester der *p*-Acetamido- und *p*-Benzoylamido-Benzoësäure.

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Wir haben die beiden oben genannten Körper dargestellt mit der Absicht, ihre physiologischen Eigenschaften prüfen zu lassen. Wir vermutheten, dass jedenfalls der Erstere, wegen seiner Analogie mit den beiden wohlbekannten Heilmitteln, dem Benzonaftol einerseits und dem Acetanilid (Antifebrin) andererseits, therapeutischen Werth be-

¹⁾ Die Menge des Zinns betrug ungefähr 25 pCt. vom Gewicht der im Parawolframat enthaltenen Wolframsäure.

²⁾ Für die Lithiumbronze findet Hallopeau die 1883 von mir aufgestellte Formel $Li_2W_5O_{15}$; übrigens hat schon lange vor dem Erscheinen der Hallopeau'schen Veröffentlichung W. Feit (diese Berichte 21, 133—137 [1888]), die Richtigkeit der Formel $Li_2W_5O_{15}$ bestätigt. v. Knorre.