

- 2) Spec. Gew. der ilmenigen Säure 4,35.
- 3) Rein braune Färbung der Lösung bei der Zinnprobe.
- 4) Braune Färbung des Phosphorsalzes in der inneren Flamme.

XIV.

Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

Von

Frans Ullik,

Assistenten der Chemie an der technischen Hochschule zu Graz.

(Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 56. 1867.

Juni u. Juli.)

Die Aehnlichkeit, welche im chemischen Charakter zwischen Molybdänsäure und Wolframsäure herrscht, veranlasste mich zu einigen Versuchen mit letzterer Säure. Sie zielten dahin, zu ermitteln, ob für mehrere Salze der Molybdänsäure die bezüglichen Analoga von der Wolframsäure erhalten werden können oder nicht.

Ich hatte erkannt, dass das von mir dargestellte Salz der Molybdänsäure von der Zusammensetzung $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$ in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Kalisalz Delafontaine's, dem er die Formel $\text{KO}, \text{MoO}_3 + 5\text{HO}$ gab, übereinstimme, und sah mich zu der Annahme gezwungen, dass beide Körper identisch sind. Es fiel mir dann sogleich auf, dass das von Anthon bereits vor etwa 30 Jahren dargestellte neutrale Kalisalz der Wolframsäure ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie jenes Delafontaine'sche Molybdänsäuresalz.

Anthon *) leitete aus seinen Analysen die Formel $\text{KO}, \text{WO}_3 + 5\text{HO}$ ab, und die Krystallform dieses Salzes, sowie die sonstigen Eigenschaften, wie sie Anthon beschreibt, gleichen denen des Delafontaine'schen und des von mir dargestellten Salzes. Es lag daher der Gedanke nahe, das Anthon'sche Salz könnte etwa auch ein kali- und natronhaltiges Salz der Wolframsäure von analoger Zusammensetzung

) Dies. Journ. 8, 399.

mit dem betreffenden molybdänsauren Salz und isomorph mit diesem sein, und dass Anthon aus demselben Grunde, nämlich wegen Verwendung natronhaltiger Kalipräparate in einen Irrthum verfiel, wie Delafontaine. In dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten meine Vermuthung.

So oft ich auch Wolframsäurehydrat mit der Lösung einer entsprechenden Menge reinen kohlsauren Kali's kochte, oder dieselbe Säure mit der äquivalenten Menge von reinem kohlsauren Kali zusammenschmolz, und die geschmolzene Masse in Wasser löste, sodann die Lösungen zur Krystallisation brachte, erhielt ich nie ein Salz von den Eigenschaften des Anthon'schen, sondern stets ein solches, welches in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit dem einfachsauren molybdänsauren Kali übereinstimmte. Es tritt in äusserst kleinen Krystallen auf, ist ungemein leicht löslich in Wasser und absorbirt ziemlich rasch Kohlensäure aus der Luft. Nach längerem Liegen an der Luft löst es sich dann auch nicht mehr vollständig auf, sondern hinterlässt bei Behandlung mit Wasser ein schwerlösliches, säurereicheres Salz. Sowie bei der Darstellung des entsprechenden molybdänsauren Salzes erfolgt auch bei der vorhin angegebenen Bereitung dieser Wolframsäureverbindung zunächst aus der erhaltenen Lösung die Abscheidung eines schwerlöslichen, säurereicheren Salzes in glänzenden nadelförmigen Krystallen, und erst bei weiterem Verdampfen krystallisirt das neutrale Salz. Das letztere schmilzt, wie das analoge molybdänsaure, erst bei ziemlich hoher Temperatur, und die geschmolzene Masse zeigt nach dem Erstarren beim Erkalten ein ähnliches Verhalten, nur nicht in so hohem Grade. Schmilzt man ganz kleine Mengen, von einigen Milligrammen, so zerfällt die Masse nach dem vollständigen Erkalten auch in ein weisses, feines Pulver. Bei grösseren Mengen bemerkt man diess nicht, aber während die erstarrte Masse, so lange sie noch warm ist, krystallinische Structur und Glasglanz besitzt, ziemlich hart und fest ist, verliert sie, nach erfolgter Abkühlung, jene Structur und den Glanz, und lässt sich dann zwischen den Fingern leicht zu Pulver zerreiben. Das krystallisirte Salz enthält zwar Wasser, dessen Menge aber sehr gering ist, und welches wohl als

mechanisch eingeschlossen betrachtet werden kann, wofür auch das Decrepitiren beim Erhitzen spricht.

0,9865 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0222 Grm.

Wasser, was 2,250 Proc. entspricht;

0,9451 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0252 Grm.

Wasser, was 2,672 Proc. entspricht.

Die Analyse*) des geschmolzenen Salzes gab folgende Resultate:

I. 0,9643 Grm. gaben 0,6820 Grm. Wolframsäure und 0,5222 Grm. schwefelsaures Kali = 0,2823 Kali.

II. 0,9199 von zweiter Bereitung gaben 0,6502 Grm. Wolframsäure und 0,4988 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,2697 Kali.

In Proc.:

	I.	II.	Mittel
Kali	29,275	29,318	29,296
Wolframsäure .	70,724	70,681	70,702

woraus sich die Formel KO, WoO_3 ergibt:

	Ber.	Gef.
KO	28,878	29,296
WoO ₃ , **) .	71,122	70,702

Marignac***) weist auch die Existenz eines wasserfreien einfach wolframsauren Kalis nach, welches er dargestellt und analysirt hat.

Das Salz $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{WoO}_3 + 14\text{HO}$ erhielt ich nun auf folgende Weise: Entweder durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure mit einem Gemenge von kohlen saurem Kali und kohlen saurem Natron (auf ein Aequiv. WoO_3 , ein Aequiv. KO, CO_2 und 2 Aequiv. NaO, CO_2), Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, oder durch Kochen von Wolframsäurehydrat mit der Lösung eines Gemenges der beiden kohlen sauren Salze

*) Die Bestimmung der Wolframsäure in diesen, wie in allen folgenden Salzen, geschah nach der Methode von Scheele, durch Abscheidung mittelst Salzsäure in der Weise, wie sie Scheibler (dies. Journ. 83, 281) bei der Analyse der wolframsauren Salze anwendete. In der von der Wolframsäure abfiltrirten Lösung wurden die Basen nach allgemein bekannten Methoden bestimmt.

**) Wo = 92.

***) Dies. Journ. 94, 357.

in dem erforderlichen Verhältnisse, oder durch Behandlung des Wolframsäurehydrates mit einer stark natronhaltigen Kalilauge, so dass letztere vorwaltete. Die erhaltenen Lösungen wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Verbindung scheidet sich in ziemlich grossen hexagonalen Prismen, gewöhnlich in Combination mit der sechseitigen Pyramide und der Endfläche ab. Die Krystalle gleichen vollkommen denen des analog zusammengesetzten Molybdänsäuresalzes.

Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Noch unter der Rothglühhitze schmilzt es zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich auch im kalten Wasser wieder leicht auf. Ganz dieselben Eigenschaften gibt Anthon bei der Beschreibung seines Kalisalzes $\text{KO}, \text{WoO}_3 + 5\text{HO}$ an. Diese Verbindung lässt sich aber, wenn man mit reinen Präparaten arbeitet, nicht darstellen, und der von Anthon erhaltene Körper ist jedenfalls nichts Anderes als das Wolframsäuredoppelsalz von obiger Zusammensetzung. Berechnet man aus den beiden Formeln $\text{KO}, \text{WoO}_3 + 5\text{HO}$ und $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{WoO}_3 + 14\text{HO}$ den procentischen Wassergehalt, so erhält man fast absolut gleiche Zahlen, nämlich aus ersterer Formel 21,624 p.C. aus letzterer 21,609 p.C.

Bei der Analyse des auf oben angegebene Weise dargestellten Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 1,1975 Grm. gaben 0,2568 Grm. Wasser, 0,7085 Grm. Wolframsäure und 0,397 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium; diese lieferten 0,4770 Grm. Kaliumplatinchlorid, welche 0,1456 Grm. Chlorkalium oder 0,0919 Grm. Kali entsprechen; es bleiben hiermit 0,2514 Grm. Chlornatrium = 0,1332 Grm. Natron.
- II. 1,4813 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,3114 Grm. Wasser, 0,8851 Grm. Wolframsäure, 0,4873 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium, aus diesen wurden erhalten 0,5791 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,1767 Grm. Chlorkalium oder 0,1116 Grm. Kali; es ergaben sich dann 0,3106 Grm. Chlornatrium = 0,1645 Grm. Natron.
- III. 1,6440 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,3535 Grm. Wasser, 0,9795 Grm. Wolframsäure und 0,5401 Grm.

Chlorkalium + Chlornatrium, welche 0,6621 Grm. Kaliumplatinchlorid lieferten; diese entsprechen 0,2028 Grm. Chlorkalium oder 0,1275 Grm. Kali. Es ergeben sich daher 0,3373 Grm. Chlornatrium = 0,1787 Grm. Natron.

Die procentische Zusammensetzung ist daher folgende:

	I.	II.	III.	Mittel
Kali	7,674	7,533	7,755	7,654
Natron	11,123	11,105	10,869	11,032
Wolframsäure	59,164	59,751	59,580	59,498
Wasser	21,444	21,022	21,502	21,322

Daraus giebt sich die Formel $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{WoO}_3 + 14\text{HO}$.

	Ber.	Gef.
KO	8,077	7,654
2NaO	10,633	11,032
3WoO ₃	59,681	59,498
14HO	21,609	21,322

Durch Behandlung von Molybdänsäure mit Magnesia alba und Wasser habe ich das Salz $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ erhalten. Um zu erfahren, ob die Wolframsäure ein analoges Salz zu bilden vermag, unterwarf ich dieselbe der gleichen Behandlung, wobei sich herausstellte, dass unter übrigens gleichen Umständen die Wolframsäure ein von dem der Molybdänsäure etwas verschiedenes Verhalten zeigt. Kocht man nämlich wasserfreie Molybdänsäure mit Magnesia alba (etwas mehr als zur Bildung des neutralen Salzes etwa erforderlich ist) und Wasser, so wird unter Entweichen der Kohlensäure, die Molybdänsäure vollständig aufgelöst; die filtrirte Lösung giebt beim freiwilligen Verdampfen weiter nichts, als Krystalle des Salzes $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$. Behandelt man aber wasserfreie Wolframsäure in derselben Weise mit Magnesia alba, so wird, auch bei noch so lange fortgesetztem Kochen, nur eine sehr geringe Menge der Säure in Lösung übergeführt. Wendet man jedoch das gelbe Wolframsäurehydrat an, so wird dieses vollständig gelöst. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man die Magnesia alba mit ziemlich viel Wasser anrührt, zum Kochen erhitzt, und während dem Sieden das Wolframsäurehydrat portionenweise und unter beständigem Umrühren, einträgt. Ueberlässt man die erhaltene filtrirte Flüssigkeit dem

freiwilligen Verdampfen, so beginnt zunächst, bei einer gewissen Concentration die Abscheidung einer weissen Substanz, welche in Form dünner, glänzender Krusten auftritt, die unter dem Mikroskope, selbst bei 400facher Vergrösserung; keine deutlichen Krystalle wahrnehmen lassen.

Diese Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, und besteht aus Magnesia, Wolframsäure und Wasser; ich habe dieselbe nicht näher untersucht. Später, nachdem sich bei fortschreitender Verdunstung eine ziemlich bedeutende Menge dieses schwerlöslichen Körpers gebildet hat, beginnt die Abscheidung eines, in deutlichen Krystallen auftretenden Salzes. Dieses krystallisirte Salz hat die Zusammensetzung: $MgO, WoO_3 + 7HO$. Filtrirt man die Flüssigkeit, sobald sich Krystalle zeigen, und lässt dann ruhig stehen, so beginnt die Krystallisation auf's Neue, und man erhält dann das Salz von der eben angeführten Zusammensetzung rein, ohne weitere fremde Beimengungen.

Es bildet kleine, glasglänzende Prismen, die entweder lose auftreten, gewöhnlich aber, besonders Anfangs, sich zu warzenförmigen Drusen vereinigen. Es ist luftbeständig, in kaltem Wasser etwas träge, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Bei mässiger Hitze verliert es das Wasser und schmilzt selbst bei starker Glühhitze nicht.

Die Analyse lieferte nachstehende Resultate:

- I. 0,6637 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,2009 Grm. Wasser, 0,3849 Grm. Wolframsäure und 0,1893 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0682 Grm. Magnesia.
- II. 1,1993 Grm. von derselben Bereitung gaben 0,7020 Grm. Wolframsäure und 0,3300 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1190 Grm. Magnesia.
- III. 1,0533 Grm. krystallinisches Salz von einer zweiten Bereitung gaben 0,3320 Grm. Wasser, 0,6156 Grm. Wolframsäure und 0,2971 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1066 Grm. Magnesia.
- IV. 0,8628 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,2727 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Magnesia	10,275	9,922	10,120	—	10,106
Wolframsäure . . .	57,993	58,534	58,444	—	58,323
Wasser	31,625	—	31,520	31,606	31,583

woraus sich die Formel $\text{MgO}, \text{WoO}_3 + 7\text{HO}$ ergibt.

	Ber.	Gef.
MgO . . .	10,050	10,106
WoO ₃ . . .	58,291	58,323
7HO . . .	31,659	31,583

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	Mittel
Magnesia . . .	15,028	14,779	14,903
Wolframsäure . .	84,817	85,345	85,081

Die Formel MgO, WoO_3 verlangt 14,706 p.C. Magnesia und 85,294 p.C. Wolframsäure.

Die Existenz dieses Magnesiasalzes der Wolframsäure, welches ganz analog der einfachsauren molybdänsauren Magnesia zusammengesetzt ist, veranlasste mich natürlich zu versuchen, ob sich nicht auch die, den von mir dargestellten Doppelsalzen der Molybdänsäure, nämlich $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ und $\text{NH}_4\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ entsprechenden Wolframsäureverbindungen darstellen liessen. Meine Versuche hatten jedoch keinen günstigen Erfolg.

Ich will in Kürze über die erhaltenen Resultate berichten.

Vermischt man concentrirte Lösungen der Salze $\text{MgO}, \text{WoO}_3 + 7\text{HO}$ und KO, WoO_3 , so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist, und aus Magnesia, Kali, Wolframsäure und Wasser besteht. Giesst man verdünnte Lösungen äquivalenter Mengen jener beiden Salze zusammen, so erhält man keinen Niederschlag. Beim Eindampfen der so erhaltenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade aber scheidet sich eine dem vorhererwähnten Niederschlage ähnliche, mehr flockig aussehende, und dieselben Bestandtheile enthaltende Substanz ab. Auch beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen der beiden Salze resultirt ein ähnlicher Absatz, der sich anfangs in Form eines dünnen Häutchens, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, abscheidet.

Bei der Analyse dieser Niederschläge konnte ich keine

übereinstimmenden Resultate erhalten, und es zeigte sich, dass sie keine constante Zusammensetzung hatten.

So erhielt ich bei der Analyse des durch Vermischen der concentrirten Lösungen der betreffenden Salze dargestellten Niederschlages folgende Daten:

Magnesia	6,873 p.C.
Kali	8,869 "
Wolframsäure . .	67,381 "
Wasser	15,989 "

Eine andere Portion des auf dieselbe Weise dargestellten Niederschlags gab:

Magnesia	7,77 p.C.
Kali	9,12 "
Wolframsäure . .	66,56 "
Wasser	15,933 "

Die weisse Substanz, welche durch freiwilliges Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen erhalten wurde, gab 16,68 p.C. Wasser.

Auf gleiche Weise erhaltene Substanz von einer zweiten Bereitung enthielt 18,577 p.C. Wasser.

Der Niederschlag, welcher durch Vermischen der verdünnten Lösungen und Abdampfen auf dem Wasserbade entstand, lieferte:

I. Kali	12,883 p.C.
Wasser	15,004 "

II. Von einer zweiten Bereitung:

Magnesia	5,378 p.C.
Wasser	15,537 "

Am meisten nähern sich diese Resultate einer Zusammensetzung, welche der Formel $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{W}\text{O}_3 + 6\text{HO}$ entspricht.

KO	13,339
MgO	5,664
2W O_3	65,703
6HO	15,287

Ob wirklich eine derartige Verbindung rein, unter gewissen unbekannten Umständen erhalten werden kann, ob etwa störende Einflüsse die Reinheit beeinträchtigen, und welcher Natur diese Einflüsse sind, konnte ich nicht entscheiden, da ich den Gegenstand aus unten angeführten Gründen nicht

weiter verfolgte. Ich will nur noch erwähnen, dass ich die Beobachtung machte, dass diese durch Vermischen der Lösungen der beiden wolframsauren Salze erhaltenen Flüssigkeiten leicht Kohlensäure aus der Luft absorbiren. Die meisten der Niederschläge brausten auch beim Uebergiessen mit Salzsäure etwas auf, nur jene nicht, welche durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhalten wurden. Die Procentgehalte jener Bestandtheile, die ich in letzteren Niederschlägen bestimmt habe, nähern sich auch am meisten den aus obiger Formel berechneten.

Ganz zufällig erhielt ich einmal beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen des Kali- und Magnesiasalzes, nachdem beträchtliche Mengen des unlöslichen pulverförmigen Körpers, von dem ich mehrmals abfiltrirte, sich abgeschieden hatten, und als nur noch ein kleiner Rest Mutterlauge vorhanden war, aus dieser sehr kleine, gleichartige Krystalle. Ihre Zusammensetzung entsprach so ziemlich der Formel $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{WoO}_3 + 2\text{HO}$. Sie waren nicht vollkommen rein, indem ihnen eine, wiewohl sehr geringe Menge des pulverförmigen Niederschlages anhing; auch erhielt ich so wenig davon, dass ich zur Noth eine einzige Analyse machen konnte, welche folgende Werthe gab:

Kali	14,52 p.C.
Magnesia	6,46 „
Wasser	6,48 „

Die Wolframsäurebestimmung verunglückte leider durch ein Versehen.

Die Formel $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{WoO}_3 + 2\text{HO}$ verlangt folgende procentische Zusammensetzung:

KO	14,853
MgO	6,307
2WoO ₃	73,163
2HO	5,677

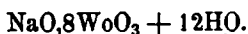
Aus diesem Ergebniss geht hervor, dass die wolframsaure Magnesia mit wolframsaurem Kali denn doch eine, dem Molybdänsäuredoppelsalz analog zusammengesetzte, Verbindung zu bilden im Stande zu sein scheint, die aber schwierig zu erhalten ist, und nur unter gewissen, genau zu berücksichtigenden Umständen entsteht.

Es gelang mir nicht, jene Krystalle willkürlich darzustellen. Nur noch ein zweites Mal bemerkte ich unter scheinbar gleichen Umständen ihr Auftreten. Die Menge, welche ich erhielt, war so gering, und sie waren überdiess so mit der oft erwähnten pulverförmigen Substanz verunreinigt, dass ich sie nicht zu einer Analyse verwenden konnte. In allen übrigen Fällen, wenn ich die Lösungen freiwillig verdampfen liess, bekam ich nicht eine Spur des krystallisirten Körpers.

Ich stellte wohl mehrere Versuche unter modificirten Umständen an, um die Bedingungen zu ermitteln, welche bei der Darstellung des krystallisirten Salzes einzuhalten wären, allein stets erfolglos.

Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, da mir das Material ausging, und ich auch mit anderweitigen Arbeiten beschäftigt bin.

Ich habe eine Reihe von molybdänsauren Salzen dargestellt, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $\text{MO}, 8\text{MoO}_3 + n\text{HO}$ ausdrücken lässt. Es ist mir gelungen, eine analoge Verbindung der Wolframsäure darzustellen, nämlich das Natronsalz:



Es entsteht, wenn man zu der wässrigen Lösung einer gewogenen Menge von metawolframsaurem Natron soviel einer Salpeter- oder Salzsäure von bekanntem Gehalt hinzusetzt, dass auf zwei Aeq. des Salzes, ein Aeq. NO_3 oder HCl kommen, und die erhaltene Flüssigkeit freiwillig verdampfen lässt. Die Verbindung krystallisirt in schönen, mitunter ziemlich grossen, farblosen, oder etwas gelblich gefärbten Krystallen, welche anscheinend dem monoklinischen Systeme angehören. Man erhält sie leichter, wenn man Salzsäure anwendet, als mittelst Salpetersäure.

Sie sind luftbeständig, besitzen einen in den Wachsglanz geneigten Glasglanz, lösen sich in kaltem Wasser sehr leicht auf und lassen sich aus der Lösung unverändert umkrystallisiren. Die Lösung verhält sich ähnlich, wie die Lösungen der metawolframsauren Salze, indem nämlich Säuren darin keine Niederschläge hervorbringen. Bei mässigem Erhitzen verliert das Salz sein Wasser, und bei starker Glühhitze sintern die

Krystalle ein wenig zusammen, wobei durch partielle Reduction eine blaugrüne Färbung eintritt.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 1,1240 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,1138 Grm. Wasser und 0,0819 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0357 Grm. Natron.
- II. 2,0497 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,2164 Grm. Wasser, 1,7808 Grm. Wolframsäure und 0,1242 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0542 Grm. Natron.
- III. 2,7793 Grm. krystallisirtes Salz von einer dritten Bereitung gaben 2,4054 Grm. Wolframsäure und 0,2100 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0917 Grm. Natron.
- IV. 0,8731 Grm. von derselben Bereitung, wie III, gaben 0,0899 Grm. Wasser.

In 100 Theilen enthielt das Salz daher:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	3,176	2,644	3,299	—	3,039
Wolframsäure . . .	—	86,881	86,546	—	86,713
Wasser	10,124	10,557	—	10,296	10,326

Diese Resultate entsprechen der Formel $\text{NaO},8\text{WoO}_3 + 12\text{HO}$.

	Ber.	Geft.
NaO . . .	2,905	3,039
8WoO_3 . .	86,973	86,713
12HO . .	10,122	10,326

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel
Natron . . .	3,533	2,956	3,244
Wolframsäure . .	—	97,136	97,136

Die Formel $\text{NaO},8\text{WoO}_3$ verlangt 3,233 p.C. Natron und 96,767 p.C. Wolframsäure.

Zur Analyse I. diente das durch Salpetersäure erhaltene Salz, zu den übrigen Analysen wurde das mittelst Salzsäure dargestellte verwendet.

Schliesslich will ich noch einige Versuche anführen, welche zur weiteren Bestätigung der schon mehrfach ausgesprochenen und durch Versuche bekräftigten Ansicht dienen sollen, dass die durch Säuren in den Lösungen der Salze der gewöhnlichen Wolframsäure in der Kälte erzeugten Nieder-

schläge keineswegs reines Wolframsäurehydrat sind, sondern stets geringe Mengen der betreffenden Basis enthalten. Zur Fällung wurde Salzsäure angewendet, und zwar bei dem Natronsalz, verschiedene Mengen der Säure auf dieselbe Menge des Salzes. Aus den Resultaten geht hervor, dass die Niederschläge je nach der Menge der angewandten Säure, verschiedene Zusammensetzung besitzen. Sie dürften vielleicht Gemenge sein von sehr säurereichen Salzen mit Wolframsäurehydrat.

Die Niederschläge wurden nach der Fällung sorgfältig so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht die geringste Reaction mehr auf Chlor zeigte.

Die Bestimmung des Gehaltes an Basis geschah nach den gewöhnlich gebräuchlichen Methoden, nachdem früher die Wolframsäure nach der Methode von Scheele mittelst Salzsäure abgeschieden worden.

Niederschlag I. aus dem Salze $\text{NaO}, \text{WoO}_3 + 2\text{HO}$ erhalten, enthielt im lufttrockenen Zustande:

Natron	2,209 p.C.
Wasser	14,960 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 2,598 p.C. Natron.

Niederschlag II. aus demselben Salz erhalten, gab lufttrocken:

Natron	3,972 p.C.
Wasser	12,851 „

Die wasserfreie Substanz enthielt also 1,115 p.C. Natron.

Niederschlag III. aus dem gleichen Salze dargestellt, enthielt, bei 100° getrocknet:

Natron	0,589 p.C.
Wasser	6,046 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 0,628 p.C. Natron.

Ein Niederschlag, welcher erhalten wurde durch Fällung einer Lösung des Salzes $\text{MgO}, \text{WoO}_3 + 7\text{HO}$, enthielt, bei 100° getrocknet:

Magnesia	1,05 p.C.
Wasser	7,734 „