

Mir ist keine Arbeit von E. Schulze oder anderen Forschern auf dem Gebiete der Eiweißchemie bekannt, in der ein exakter Beweis dafür geliefert wäre, daß Betain als Baustein des Eiweißes nicht vorkommen könne. Bei Annahme der Polypeptidstruktur des Eiweißmoleküls kann Betain nur endständig, also in geringer Menge vorkommen. Mein Verfahren erlaubt, im Laufe der Salzsäure-Hydrolyse durch einfaches Stehenlassen vor der Veresterung auf Betain zu prüfen. Der Ehrlichsche Vorschlag der Alkoholextraktion ist zwar naheliegend, aber nicht neu und praktisch schwer durchführbar. Man müßte in diesem Falle mit Schwefelsäure hydrolysieren, den Aminosäure-Rückstand völlig zur Trockne dampfen und den Rückstand extrahieren. Hierbei gehen nach meinen Erfahrungen neben den alkohollöslichen Aminosäuren beträchtliche Mengen von alkoholunlöslichen Aminosäuren (Asparaginsäure, Serin u. a.) in den alkoholischen Extrakt über, so daß man gezwungen ist, zwecks Trennung zur Phosphorwolframsäure-Fällung und der Destillation der Ester zu greifen.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

## 71. Oscar Olsson: Über die Reduktion der Wolframsäure und die tieferen Oxydationsstufen des Wolframs. I.

(Eingegangen am 20. Januar 1913.)

### 1. Einleitung und Historisches.

Die weitgehende Analogie zwischen den Elementen Chrom, Molybdän und Wolfram in ihren höchsten Verbindungsstufen, sowie auch die große Übereinstimmung zwischen den niederen Chrom- und Molybdän-Verbindungen, z. B. den dreiwertigen, lassen erwarten, daß sich Wolfram auch in seinen tieferen Oxydationsstufen nahe an die beiden genannten Elemente anschließen sollte. Mit Ausnahme einiger Oxyde kennt man von den niederen Wolframverbindungen eigentlich nur einige einfache Halogenverbindungen; so z. B. von den Chloriden  $WCl_3$ ,  $WCl_4$  und  $WCl_5$ , welche alle aus  $WCl_6$  durch Reduktion mit Wasserstoff dargestellt werden. Bezüglich der Zusammensetzung dieser Verbindungen herrschte anfangs große Verwirrung, bis durch die Arbeiten von Blomstrand<sup>1)</sup> und Roscoe<sup>2)</sup> obengenannte Formeln festgestellt und die Eigenschaften der Verbindungen näher untersucht wurden. Betreffs der Geschichte dieser Verbindungen verweise ich

<sup>1)</sup> J. pr. [1] 82, 408.

<sup>2)</sup> A. 162, 349.

auf die Arbeiten der beiden genannten Forscher. Von den niederen Bromiden kennt man  $\text{WBr}_5$  und  $\text{WBr}_2$ , von den Jodiden  $\text{WJ}_4$  und  $\text{W}_2\text{J}$ . In Berührung mit Wasser und verdünnten Säuren werden diese Verbindungen hydrolytisch gespalten, und ihre Darstellung in reinem Zustand ist ziemlich umständlich. Dazu kommt, daß in diesen Serien Repräsentanten für dreiwertige Wolframverbindungen ganz und gar fehlen, was ziemlich überraschend ist, da von Molybdän eine große Anzahl Sesqui-Verbindungen bekannt ist. Nun gibt es indessen auch eine andere Methode, Verbindungen von niederer Valenz darzustellen, welche z. B. für Molybdän und Vanadin mit Erfolg angewendet wurde; nämlich eine saure Lösung des höchsten Oxyds entweder mit Metallen, z. B. Zink, Zinn und anderen, oder auch auf elektrolytischem Wege zu reduzieren.

Für Wolfram liegen ebenfalls verschiedene Versuche in dieser Richtung vor. Behandelt man Wolframsäure oder ein Wolframat mit Zink und Chlorwasserstoffsäure, so färbt sich die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Reduktion der Wolframsäure blau. Schon Wöhler<sup>1)</sup> machte hiervon Gebrauch, um das Wolframdioxyd,  $\text{WO}_2$ , darzustellen. Diese Methode wurde später von Riche<sup>2)</sup> verbessert. Pisani<sup>3)</sup> versuchte, auf diese Reduktion eine Methode zu begründen, um Wolfram maßanalytisch zu bestimmen, aber seine Titrierversuche ergaben keine übereinstimmenden Werte. Zettnow<sup>4)</sup> titrierte die bei unvollständiger Reduktion mit Zink in Chlorwasserstoffsäure erhaltenen blauen Lösungen, aber natürlich ohne irgendwelche konstante Werte zu erhalten. Eine eingehendere Untersuchung der Reduktion der Wolframsäure in saurer Lösung machte von der Pfordten<sup>5)</sup>. Eine Natrium-wolframat-Lösung, welche ungefähr 0.1 g Wolframsäure enthielt, wurde unter Erwärmung mit 70–80 ccm 27-prozentiger Salzsäure versetzt und mit Zink reduziert, wobei die Farbe der Lösung in blau, schwarz, schwarzgrün und schließlich in dunkelrotbraun überging, »ein weiterer Farbenwechsel tritt nicht ein«. Er benutzte auch andere Reduktionsmittel, wie Zinn und Cadmium, aber sie ergaben keine Vorteile, da sie »teils zu wenig energisch wirken, teils zu rasch angegriffen werden«<sup>6)</sup>. Durch Titrieren der mit Zink reduzierten Lösungen fand er, daß  $\text{WO}_3$  quantitativ in  $\text{WO}_2$  übergeführt wurde, und arbeitete so eine Methode für maßanalytische Bestimmung von Wolfram aus. Eltzbacher<sup>7)</sup> reduzierte eine Lösung von Metawolframat in verdünnter Salzsäure, bekam aber als Reduktionsprodukt ein braunes vierwertiges Oxyd,  $\text{WO}_3$ ; es gelang ihm auch nicht, aus einer redu-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 2, 345.

<sup>2)</sup> A. ch. [3] 50, 29.

<sup>3)</sup> C. r. 59, 301.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 130, 23.

<sup>5)</sup> A. 222, 137.

<sup>6)</sup> A. 222, 153.

<sup>7)</sup> Dissertation, Berlin 1899.

zierten oxalsaurer Lösung einheitliche krystallinische Verbindungen zu bekommen. Leiser<sup>1)</sup> reduzierte Metawolframat in schwefelsaurer Lösung auf elektrolytischem Wege, aber auch er erhielt als Endprodukt ein braunes Oxyd von vierwertigem Wolfram.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Strömholtz habe ich einige Untersuchungen ausgeführt in der Absicht, einige Doppelsalze niederer Wolframchloride darzustellen und durch ihr Studium sowie eventuell hieraus erhaltener anderer Verbindungen die charakteristischen Eigenschaften der niederen Valenzstufen von Wolfram und ihre Analogie mit anderen Elementen festzustellen.

Hrn. Prof. Dr. Strömholtz möchte ich auch an dieser Stelle für das für meine Untersuchungen gezeigte Interesse und für die Ratschläge, durch die er mir meine Arbeit erleichtert hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

## 2. Darstellung einer Lösung von Wolframsäure in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure.

Aus früheren Untersuchungen scheint hervorzugehen, daß man, falls man die Reduktion so weit wie möglich gehen lassen will, dafür Sorge tragen muß, daß sich die Wolframsäure während des ganzen Reduktionsprozesses in Lösung befindet; denn sonst bilden sich in Säuren unlösliche niedere Oxyde, welche das Fortschreiten der Reduktion hemmen. Man muß sich also eine klare Lösung von Wolframsäure in so starker Salzsäure verschaffen, daß hydrolytische Spaltungsprodukte während des Fortganges der Reduktion nicht auftreten können. Bei allen Reduktions-Versuchen habe ich deshalb Lösungen in konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) angewendet, welche in folgender Weise dargestellt wurden.

Eine heiße konzentrierte Lösung von 15 g  $K_2CO_3$  wurde allmählich mit 25 g Wolframsäuremonohydrat ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) versetzt, bis alles  $WO_3 \cdot H_2O$  als  $K_2WO_4$  in Lösung gegangen war; dann wurde filtriert und auf 50 ccm verdünnt. Von dieser klaren Lösung wurde in einen Kolben zu kochender konzentrierter Salzsäure soviel gegeben, daß auf 100 ccm Salzsäure ungefähr 7 ccm Kaliumwolframatlösung kamen. Die Lösung muß allmählich in kleinen Portionen und unter kräftigem Schütteln zugegeben werden, so daß vor jedem neuen Zusatz die meiste Wolframsäure in Lösung gegangen und die Lösung wieder klar geworden ist. Der ganze Lösungsprozeß darf jedoch nicht mehr als 4—5 Minuten in Anspruch nehmen; denn kocht man zu lange, so fängt das gelbe, in Salzsäure unlösliche  $WO_3 \cdot H_2O$  an, sich zu bilden, und schlägt sich nieder. Am besten setzt man die Wolframatlösung in 3 oder 4 Portionen zu erst die Hälfte, dann ein Drittel und endlich den Rest. Es lohnt sich auch

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 13, 690.

nicht, größere Lösungen als aus 250 ccm Salzsäure darzustellen. Sobald die ganze Wolframatlösung zugesetzt ist und sich die Lösung nahezu geklärt hat, wird sie schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt, der Kolben mit einem Chlorcalcium-Rohr versehen, um die Feuchtigkeit der Luft vollständig auszuschließen, und dann 24 Stunden stehen gelassen. Dabei setzt sich teils etwas KCl, teils auch ein wenig  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Die oben befindliche Flüssigkeit, welche nun vollkommen klar ist, wird durch Asbest filtriert und bildet so eine ungefähr 3–4-prozentige Wolframsäure-Lösung in Salzsäure.

In welchem Zustand sich die Wolframsäure in der Lösung befindet, kann bis jetzt nicht mit Sicherheit entschieden werden. Als Metawolframsäure liegt sie nicht vor, denn durch Verdünnen mit Wasser wird sie beinahe quantitativ aus der Lösung niedergeschlagen. Im Ultramikroskop sind nur einige wenige, große, aber schwach leuchtende Partikel sichtbar, welche wahrscheinlich vom Asbestfilter her-rühren. Wenn man zu konzentrierter Salzsäure etwas  $\text{K}_2\text{WO}_4$ -Lösung setzt, bildet sich zuerst das weiße Wolframsäure-Hydrat und schlägt sich nieder, aber bei längerem Stehen oder schneller beim Kochen wandelt sich dieses in gelbes Wolframsäure-Hydrat um. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Umwandlung vollzieht, ist bei tiefer Temperatur sehr gering. Wenn man also beim Lösen des weißen Wolframsäure-Hydrats die Zeit des Lösungsprozesses sehr kurz macht und darauf die Lösung sehr schnell abkühlt, ist es möglich, die Umwandlung in gelbes Hydrat beinahe zu hemmen, so daß man auf diese Weise eine klare Lösung von Wolframsäure in konzentrierter Salzsäure bekommt.

### 3. Reduktion der Wolframsäure in konzentrierter Salzsäure mit Zinn.

100 ccm der oben dargestellten Lösung von Kaliumwolframat in Salzsäure werden in kleinen, mit sogenannten Bunsenventilen versehenen Kolben mit Zinn reduziert. Hierbei nimmt die Lösung eine hübsche, durchsichtige hellblaue Farbe an, die nach und nach dunkler wird, bis sie plötzlich in intensives Rotviolett übergeht und große Ähnlichkeit mit der Farbe der Chamäleonlösung annimmt. Reduziert man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, so hält sich diese Farbennuance ziemlich lange und geht erst allmählich in Blutrot und Rotbraun mit einem Stich ins Gelbe über. Hierbei werden äußerst kleine Mengen eines dunkelgrünen Pulvers ausgeschieden, welches, wie sich unter dem Mikroskop zeigt, aus quadratischen, in durchfallendem Licht roten Tafeln besteht. Die Analyse der Substanz ergibt, wie unten gezeigt wird, daß eine Verbindung von vierwertigem Wolfram vorliegt. Die Ausbeute ist jedoch äußerst gering, und versucht man sie durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure unter

gleichzeitiger Abkühlung zu verbessern, so wird zwar ziemlich reichlich ein krystallinisches Pulver ausgeschieden, welches sich aber unter dem Mikroskop nicht als homogen erweist, sondern teils aus den eben genannten quadratischen Tafeln, teils aus dünnen, hexagonalen Krystallen von grüngelber Farbe besteht. Die Titration so dargestellter, gereinigter Substanzen ergab den Wert der aufgenommenen Sauerstoffmenge, welche einer Mischung von 3- und 4-wertigen Oxydationsstufen in variierenden Proportionen entspricht. Die Reduktion ist in diesem Falle also weiter gegangen als bis zum vierwertigen Wolfram.

Reduziert man in der Wärme bei einer Temperatur von 40—60°, so erhält man auch in diesem Falle erst die blaue Farbe, die später in Violett übergeht, aber diese gibt sehr rasch einer blutroten bis rotbraunen Farbe Raum, welche dann in Gelbrot und schließlich in Dunkelgelbgrün mit einem Stich ins Rote übergeht.

Wird nun die Reduktion unterbrochen und unter starker Abkühlung Salzsäure eingeleitet, so scheidet sich ein gelbgrünes, deutlich krystallinisches Pulver aus, welches sich unter dem Mikroskop als vollständig homogen erweist und aus den eben erwähnten grüngelben, hexagonalen Tafeln besteht. Beim Titrieren zeigt es sich, daß diese Substanz dreiwertiges Wolfram enthält, und die Analyse ergibt, daß ein Doppelchlorid des dreiwertigen Wolframchlorids vorliegt, wie weiter unten nachgewiesen werden soll. Es ist mir bisher nicht gelungen, zu entscheiden, ob eine fortgesetzte Reduktion mit Zinn noch weiter als bis zu dreiwertigem Wolfram führen kann, da man die mit Zinn reduzierte Lösung nicht direkt titrieren kann.

Ein großer Vorteil bei der Anwendung von Zinn als Reduktionsmittel ist indessen, daß die Löslichkeit des bei der Reduktion gebildeten Zinnchlorürs, wie aus den Untersuchungen Engels<sup>1)</sup> hervorgeht, in nicht allzu verdünnten chlorwasserstoffsäuren Lösungen mit der Konzentration des Chlorwasserstoffs unter Bildung von komplexen Zinn-Chlorwasserstoffsäuren stark zunimmt, weshalb man beim Einleiten von Salzsäuregas ein Ausfällen großer Mengen von Zinnverbindungen, welches die Gewinnung der gebildeten Reduktionsverbindungen in reinem Zustande erschweren würde, nicht zu befürchten braucht. Außerdem sind diese Zinnverbindungen in Alkohol löslich und können so leicht durch Waschen mit warmem Alkohol fortgeschafft werden.

<sup>1)</sup> Bl. 50, 96.

## 4. Analyse-Methoden.

Bevor ich auf die Darstellung der verschiedenen Verbindungen im reinen Zustand eingehe, will ich einiges über die angewendeten Analyse-Methoden mitteilen.

## a) Bestimmung der vorliegenden Oxydationsstufe.

Nach einander wurden zwei Proben, jede von 0.2–0.3 g, der für die Analyse bestimmten Substanz abgewogen; aus der einen wurde der Wolframgehalt bestimmt, die andere wurde in kaltem, ausgekochtem Wasser gelöst, dem ein paar Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure zugesetzt waren, um Hydrolyse zu verhindern; darauf wurden 10 ccm einer Manganlösung zugegeben, welche auf 500 ccm 40 g krystallisiertes Mangansulfat, 75 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1.7) und 60 ccm konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1.85) enthielten, und die Lösung so rasch als möglich mit Chamäleonlösung auf rosa Farbe titriert. Die Chamäleonlösung war auf Kaliumtetroxalat oder neutrales Natriumoxalat eingestellt. Alle diese Operationen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Das Mangansulfat hebt die störende Einwirkung der Chlorionen beim Titrieren auf<sup>1)</sup>, und die Phosphorsäure wurde zugesetzt, um wenigstens den größten Teil der Wolframsäure in Lösung zu halten, weil es sonst schwer ist, einen scharfen Farbumschlag zu beobachten. Durch mehrere Blindversuche habe ich mich von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt; eine analoge Manganlösung hat übrigens Reinhardt<sup>2)</sup> für das Titrieren von Eisen mit Kaliumpermanganat vorgeschlagen.

Enthalten nun  $a$  Gramm der Analysensubstanz  $p\%$  W, so ist die totale Wolframmenge  $W_m = \left(\frac{p}{100} \cdot a\right) g$ , und da nach dem Titrieren das ganze Wolfram als  $WO_3$  vorliegt, wird die in  $a$  Gramm auf  $WO_3$  berechnete Sauerstoffmenge  $O_m = \frac{48}{184} \cdot \left(\frac{p}{100} \cdot a\right) g$ . Entspricht nun 1 ccm  $KMnO_4$   $c$  Gramm  $O_2$  und sind  $b$  ccm verbraucht worden, ist die aufgenommene  $O_2$ -Menge  $O_{m1} = bc$  Gramm.

Die Differenz  $O_m - O_{m1}$  ergibt die auf vorliegendem Oxydationsstadium der Wolframmenge  $W_m$  entsprechende Sauerstoffmenge, und nehmen wir dieses als  $WO_n$  an, so bekommen wir also  $\frac{n \cdot 16}{184} = \frac{O_m - O_{m1}}{W_m}$ , woraus  $n$  erhalten wird.

## b) Bestimmung von W und K resp. Rb und Cs.

0.2–0.3 g wurden in einer Quarzschale in etwas Wasser gelöst, mit 30 ccm konzentrierter HCl (spez. Gew. 1.19) und darauf mit Chlorwasser versetzt, bis die Lösung farblos wurde, und dann bis zur Trockenheit verdampft. Dabei wird Wolfram als  $WO_3$ ,  $H_2O$  ausgeschieden, auf das Filter genommen und mit 7-prozentiger HCl gewaschen. Das Filtrat wurde aufs neue verdampft und die hierbei erhaltene Wolframsäure zur Hauptmenge

<sup>1)</sup> Zimmermann, A. 213, 304.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 13, 323.

hinzugefügt. Nach dem Glühen über einer gewöhnlichen Bunsenflamme wurde die Wolframsäure als  $WO_3$ , K resp. Rb und Cs als Chloride gewogen.

#### c) Chlor-Bestimmung.

Dies ist bei Wolframverbindungen eine ziemlich schwierige Aufgabe, da man hier die oxydierten, sauer gewordenen Lösungen nicht direkt mit Silbernitrat niederschlagen kann, denn in diesem Falle würde man im Niederschlage eine Mischung von Chlorsilber und Silberwolframat erhalten. Man kann die Wolframsäure auch nicht zuerst mit Mercuronitrat abscheiden, denn in diesem Falle wird auch Chlor als  $HgCl$  niedergeschlagen. Ich habe auch versucht, ein Chlorid mit Schwefelsäure oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure <sup>1)</sup> zu destillieren und so im Filtrate das Chlor als Silberchlorid zu bestimmen, aber alle bisherigen Vorversuche mit reinem  $NaCl$  gaben für das Chlor zu niedrige Werte. Folgende Methode gibt, wenn sie richtig ausgeführt wird, ziemlich zuverlässige Werte. Die Substanz wird in ausgekochtem, heißem Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre gelöst, mit Natriumcarbonatlösung versetzt und nahe bis zum Kochen erhitzt, bis der anfangs schleimige Niederschlag eine mehr körnige Konsistenz annimmt und sich schnell absetzt, so daß die Flüssigkeit darüber vollständig klar wird. Diese wird nun fortwährend in einer Kohlensäureatmosphäre durch ein Filter in einen langhalsigen Kolben gegossen und der Niederschlag mit heißem, etwas  $Na_2CO_3$  enthaltendem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des sauer gemachten Filtrates keine Chlorreaktion mehr gibt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung tropfenweise unter Schütteln mit  $HNO_3$  versetzt, bis sie sauer reagierte, und dann noch mit einigen Kubikzentimetern. Das Chlor wurde nach Volhard unter Zusatz eines Überschusses an titrierter Silbernitratlösung und durch Zurücktitrieren mit Rhodankaliumlösung unter Verwendung von Eisenalaun als Indicator und unter Beobachtung der von V. Rothmund und A. Burgstaller <sup>2)</sup> gegebenen Vorschriften bestimmt. Die zum Titrieren bestimmte Lösung muß ungefähr 200 ccm ausmachen. Nach dieser Methode geht zwar etwas  $WO_3$  mit in Lösung; diese Menge ist jedoch so klein, daß sie, wie ich bei zahlreichen Versuchen gefunden habe, beim Titrieren kaum wesentlich stört. Die Silberlösung war auch nach Volhard auf reines Chlornatrium eingestellt.

#### 5. Darstellung einiger Doppelsalze von $WCl_3$ und ihre Eigenschaften.

100 ccm der chlorwasserstoffsäuren Wolframsäure-lösung werden in einem kleinen Kolben bei einer Temperatur von  $40-60^\circ$  mit Zinn reduziert bis die Lösung eine tief grüngelbe Farbe angenommen hat, dann werden sie schnell durch ein Filter aus Glaswolle gegossen und mit Chlorwasserstoffgas unter gleichzeitiger Abkühlung in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gesättigt. Hierbei wird allmählich

<sup>1)</sup> H. 37, 116.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 63, 330.

ein gelbgrünes bis gelbbraunes, krystallinisches Pulver abgeschieden. Nach 6—7 Stunden wird der Chlorwasserstoffstrom unterbrochen und die Lösung dann 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, wobei sich der krystallinische Niederschlag vollständig absetzt. Die stark chlorwasserstoffsäure Lösung wird nun so vollständig wie möglich abgossen, die Krystallmasse mit Alkohol geschüttelt, in einer Kohlensäureatmosphäre filtriert, einige Male mit heißem Alkohol, um die Chlorwasserstoffsäure und die Zinnchloride vollständig zu entfernen, und schließlich noch ein paar Male mit Äther gewaschen; dann wird sie im Kohlensäurestrom getrocknet und im Kohlensäureexsiccator aufbewahrt.

Ausbeute ca. 15 % der berechneten.

Die so erhaltenen Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als vollkommen rein und homogen. Eine qualitative Analyse ergab Vorhandensein von W, K und Cl, aber kein Sn.

#### Bestimmung der Oxydationsstufe.

1 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung entspricht 0.0007242 g  $\text{O}_2$ .

Tabelle I.

W-Bestimmung			Substanz g	$\text{KMnO}_4$ ccm	Aufgenommen $\text{O}_2$ in g ( $\text{O}_{\text{m}}$ )	Ber. $\text{O}_2$ in der Substanz als $\text{WO}_3$ ( $\text{O}_{\text{m}}$ )	$\text{O}_{\text{m}} - \text{O}_{\text{m}}$ g	W in der Substanz in g ( $\text{W}_{\text{m}}$ )	$\frac{\text{W in } \text{WO}_3}{\left(\frac{184}{16} \cdot \frac{\text{O}_{\text{m}}}{\text{W}_{\text{m}}}\right)}$
Substanz g	$\text{WO}_3$ g	W %							
0.2844	0.1627	45.37	0.2646	21.50	0.01557	0.03132	0.01575	0.1201	1.509
0.2067	0.1194	45.81	0.2729	22.30	0.01615	0.03262	0.01647	0.1250	1.515
0.3158	0.1816	45.61	0.2406	20.66	0.01496	0.02863	0.01367	0.1097	1.433
0.2420	0.1397	45.78	0.2300	18.89	0.01368	0.02747	0.01379	0.1053	1.506

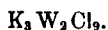
Diese Versuche zeigen, daß die Verbindung dreiwertiges Wolfram enthält. Sie ist die erste bisher bekannte krystallisierende Verbindung des dreiwertigen Wolframs.

a) W- und K Bestimmung: 0.2844 g Sbst.: 0.1627 g  $\text{WO}_3$ , 0.0802 g KCl. — 0.2067 g Sbst.: 0.1194 g  $\text{WO}_3$ , 0.0579 g KCl. — 0.3158 g Sbst.: 0.1816 g  $\text{WO}_3$ , 0.0867 g KCl.

b) Chlorbestimmung: 0.2471 g Sbst. verbrauchten 26.76 ccm  $\text{AgNO}_3$ <sup>1)</sup>, entsprechend 0.09774 g Cl. — 0.2350 g Sbst. verbrauchten 25.59 ccm  $\text{AgNO}_3$ , entsprechend 0.09347 g Cl. — 0.2679 g Sbst. verbrauchten 29.21 ccm  $\text{AgNO}_3$ , entsprechend 0.1067 g Cl.

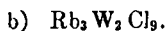
<sup>1)</sup> 1 ccm  $\text{AgNO}_3$  entspricht 0.0036525 g Cl.





Ber. W 45.74, K 14.60, Cl 39.66.  
 Gef. » 45.37, 45.81, 45.61, » 14.80, 14.70, 14.41, » 39.56, 39.77, 39.82.

Von  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  ausgehend, habe ich analog zusammengesetzte Rb- und Cs-Verbindungen erhalten.



0,5 g  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  wurden in 20 ccm kaltem, luftfreiem, mit 5 ccm Salzsäure versetztem Wasser gelöst und allmählich zu einer Lösung von 0,5 g  $\text{RbCl}$  in 10 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure gesetzt. Hierbei wurde langsam ein krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der sich ziemlich bald absetzte, so daß die überstehende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt war. Die Lösung wurde einige Stunden in einer Kohlensäureatmosphäre stehen gelassen, filtriert und einige Male mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser, dann mit Alkohol und Äther, wie vorher, gewaschen und in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet. Die Verbindung ist ein grüngelbes, feinkrystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop völlig homogen, aus wohlausgebildeten hexagonalen Tafeln bestehend, erscheint, deren Farbe und Krystallform vollkommen mit denen der entsprechenden Kaliumverbindung übereinstimmt. Titrieren mit Kaliumpermanganat ergab für die Oxydationsstufe  $n = 1.51$ , also  $2n = 3.02$  und entspricht demnach dem Oxyde  $\text{W}_2\text{O}_3$ . Die Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aber in warmem etwas leichter löslich. Ausbeute 80—90 %.

0.1671 g Sbst.: 0.0826 g  $\text{WO}_3$ , 0.0650 g  $\text{RbCl}$ . — 0.2164 g Sbst.: 0.1064 g  $\text{WO}_3$ , 0.0836 g  $\text{RbCl}$ .

0.1255 g Sbst. verbrauchten 11.50 ccm  $\text{AgNO}_3$ , entsprechend 0.04200 g Cl. — 0.2040 g Sbst. verbrauchten 18.95 ccm  $\text{AgNO}_3$ , entsprechend 0.06921 g Cl.

$\text{Rb}_3\text{W}_2\text{Cl}_9.$  Ber. W 39.00, Rb 27.19, Cl 33.81.  
 Gef. » 39.20, 39.00, » 27.50, 27.31, » 33.47, 33.93.

Die Übereinstimmung ist gut.



0.5 g  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  wurden in 20 ccm Wasser, dem 5 ccm Salzsäure zugesetzt worden waren, gelöst und zu einer Lösung von 0.5 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  in 20 ccm Wasser gegeben. Sofort schied sich ein nahezu gelber, sehr feinkrystallinischer Niederschlag aus. Nachdem dieser sich ungefähr 12 Stunden in Kohlensäureatmosphäre abgesetzt hatte, wurde er mit Wasser, welches mit etwas Chlorwasserstoff versetzt war, und darauf einige Male mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Unter dem Mikroskope ist die Verbindung homogen und deutlich krystallinisch; aber die Krystalle waren so klein, daß die Form derselben nicht mit

Sicherheit bestimmt werden konnte. Ausbeute quantitativ. In kaltem Wasser, ebenso in konzentrierter Salzsäure, ist die Verbindung nahezu unlöslich, wird aber in einer heißen Mischung von gleichen Teilen Wasser und konzentrierter Salzsäure löslich. Die Lösungen sind grüngelb, die mehr konzentrierten mit einem Stich ins Grüne. Titrieren mit Kaliumpermanganat ergab  $n = 1.52$ , also enthält auch diese Verbindung dreiwertiges Wolfram.

0.1986 g Sbst.: 0.0851 g  $\text{WO}_3$ , 0.0920 g  $\text{CsCl}$ .

0.1876 g Sbst. verbrauchten 15.16 ccm  $\text{AgNO}_3$ , entsprechend 0.05537 g Cl.

$\text{Cs}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ . Ber. W 33.89, Cs 36.72, Cl 29.39.

Gef. » 33.99, » 36.57, » 29.52.

Auch diese Verbindung gehört demnach demselben allgemeinen Typus wie die vorhergehenden an.

d)  $\text{Tl}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ .

0.8 g  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  wurden in 50 ccm ausgekochtem, kaltem, mit einigen ccm Salzsäure versetztem Wasser gelöst. Hierzu wurde unter Umrühren und guter Kühlung eine warme Lösung von Thallochlorid in Wasser zugesetzt, wodurch sofort ein rotbrauner, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wurde. Um seine Verunreinigung durch  $\text{TlCl}$  zu verhüten, wurde nur so lange  $\text{TlCl}$ -Lösung zugegeben, als die Wolframlösung eine schwache grüngelbe Farbe behielt. Nach 8 Stunden wurde filtriert, der Niederschlag mit salzsäure-haltigem Wasser, sodann wie gewöhnlich mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet, wobei er eine helle rotgelbe Farbe annahm. Unter dem Mikroskop ist die Verbindung deutlich krystallinisch; es war jedoch nicht möglich, die Krystallform festzustellen. Im Wasser ist sie beinahe unlöslich, etwas löslich in konzentrierter Salzsäure; sie löst sich aber sehr gut mit gelber Farbe in einer heißen Mischung von gleichen Teilen Wasser und konzentrierter Salzsäure. Wird diese Lösung abgekühlt, so scheidet sich allmählich ein rotbraunes, deutlich krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Trocknen hellrotgelb ist und unter dem Mikroskop dieselben hexagonalen gelben Tafeln wie die vorhergehenden Verbindungen aufweist. Es war deshalb wahrscheinlich, daß die Verbindung demselben Typus wie die oben dargestellten Doppelchloride angehört, und dies bestätigte auch die Analyse. Chlor und Wolfram wurden wie vorher bestimmt, Thallium im Filtrat von der Wolframsäure nach der Reduktion als  $\text{TlJ}$ .

0.1843 g Sbst.: 0.0668 g  $\text{WO}_3$ , 0.1393 g  $\text{TlJ}$ .

0.1881 g Sbst. verbrauchten 14.69 ccm  $\text{AgNO}_3$  <sup>1)</sup>, entsprechend 0.04606 g Cl.

<sup>1)</sup> 1 ccm  $\text{AgNO}_3$  entspricht 0.003136 g Cl.

$\text{Th}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ . Ber. W 28.32, Th 47.12, Cl 24.56.

Gef. » 28.75, » 46.59, » 24.49.

Die Übereinstimmung bei der Thallium- und Wolframbestimmung ist nicht besonders gut; aber wenn man die große Schwierigkeit, Niederschläge von Thalliumverbindungen rein zu waschen, berücksichtigt, ist die Analyse trotzdem zufriedenstellend.

Schließlich habe ich von  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  ausgehend eine mit der Kaliumverbindung analoge Pyridinverbindung dargestellt, aber da ich auch Pyridin- und Chinolinverbindungen von, wie es scheint, anderer Zusammensetzung und Krystallform erhalten habe, werde ich hierüber erst später berichten.

e)  $(\text{NH}_4)_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ .

10 g  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  wurden in nicht zu verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung nahezu zur Trockne verdampft. Der hierdurch entstehende krystallinische Niederschlag von Ammoniumwolframat ist in Wasser ziemlich schwer löslich; er wird deshalb mit 15 ccm Wasser versetzt, bis zum Kochen erhitzt und durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure, bis alles in Lösung gegangen ist, in ein leicht lösliches Metawolframat verwandelt. Diese Lösung wurde nun auf 20 ccm verdünnt und zu 200 ccm kochender konzentrierter Salzsäure unter Beobachtung der vorher mitgeteilten Vorsichtsmaßregeln gesetzt. Diese Lösung wurde nun schnell abgekühlt und 12 Stunden stehen gelassen. Hierbei setzt sich teils Chlorammonium, teils recht viel  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Von der klaren filtrierte Lösung wurden bei einer Temperatur von 40–60° wie vorher 100 ccm mit Zinn reduziert, bis sie eine dunkelgrüngelbe Farbe angenommen hatten, dann mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedenen grüngelben Krystalle wurden in derselben Weise wie das Kaliumsalz gewaschen und getrocknet. Die Verbindung ist ein gelbgrünes, krystallinisches Pulver und hat unter dem Mikroskop eine ähnliche Farbe und Krystallform wie die vorher beschriebenen Verbindungen. Sie ist in Wasser leicht löslich und gibt Lösungen von derselben Farbe wie die Kaliumverbindung. Auch diese Verbindung hat als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Rubidium- und Caesiumverbindungen gedient.

Zur Wolframbestimmung wurde die Substanz, wie gewöhnlich, mit Chlorwasser oxydiert, bis zur Trockne verdampft, dann aber durch Glühen direkt in  $\text{WO}_3$  übergeführt und gewogen. Das Ammoniak wurde durch Destillation mit  $\text{NaOH}$  bestimmt und in einem abgemessenen Volumen titrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen, welches dann mit  $\text{NaOH}$  zurücktitriert wurde. Chlorbestimmung wie vorher.

## Bestimmung der Oxydationsstufe.

0.2230 g Sbst. gaben 0.1392 g  $\text{WO}_3$ , also  $W = 49.51\%$ . — 0.2362 g Sbst. verbrauchten 20.98 ccm  $\text{KMnO}_4$  <sup>1)</sup>, entsprechend  $O_{m_1} = 0.01519$  g  $\text{O}_2$ . — 0.2362 g Sbst. enthalten  $W_m = 0.1169$  g  $W$ , und nach der Oxydation auf  $\text{WO}_3$  berechnet  $O_m = \left(\frac{48}{148} \cdot W_m\right)$  g  $\text{O}_2 = 0.03050$  g  $\text{O}_2$ . Also enthielten 0.2362 g der ursprünglichen Substanz

$$O_m - O_{m_1} = 0.01531 \text{ g } \text{O}_2, \text{ wonach } n = 1.506.$$

Die Verbindung enthält demnach dreiwertiges Wolfram.

0.1892 g Sbst. gaben 0.1179 g  $\text{WO}_3$  — 0.1742 g Sbst. verbrauchten 20.45 ccm  $\text{AgNO}_3$  <sup>2)</sup>, entsprechend 0.07469 g  $\text{Cl}$ . — 0.3749 g wurden in 50.12 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destilliert, und beim Zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaOH}$  wurden 35.47 ccm  $\text{NaOH}$  verbraucht; also verbrauchte das Ammoniak zur Neutralisation = 14.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entsprechend  $14.65 \cdot \frac{18.04}{10000}$  g  $\text{NH}_4 = 0.02643$  g.

$(\text{NH}_4)_3 \text{W}_2 \text{Cl}_9$ . Ber.  $W$  49.65,  $\text{NH}_4$  7.30,  $\text{Cl}$  43.05.

Gef. » 49.42, » 7.05, » 42.88.

Die hier dargestellten Verbindungen zeigen eine große Übereinstimmung mit einander. Alle sind nach der allgemeinen Formel  $\text{Me}_3 \text{W}_2 \text{Cl}_9$  zusammengesetzt und krystallisieren in dünnen hexagonalen Tafeln, welche im durchfallenden Licht eine grüngelbe Farbe haben. Die Farbe erscheint bei Rubidium- und Caesiumverbindungen im reflektierten Licht mehr gelblich, aber allem Anschein nach beruht dies nur darauf, daß diese Verbindungen aus ihren Lösungen in sehr kleinen und dünnen Krystallen ausgeschieden werden. In Wasser sind sie mehr oder weniger löslich, in Alkohol, Äther und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln beinahe unlöslich (betr. Pyridin weiter unten). Ihre konzentrierten Wasserlösungen sind grün, werden beim Verdünnen grüngelb, und die Löslichkeit im Wasser nimmt mit steigendem Atomgewicht bei den Alkalimetallen ab; so ist die Rubidiumverbindung schwer, die Caesiumverbindung kaum und die Thalliumverbindung nicht merklich löslich in Wasser. Sie können aus Wasser umkrystallisiert werden, am leichtesten so, daß man die Ionenkonzentration für das Alkalimetall steigert; z. B. bei  $\text{K}_3 \text{W}_2 \text{Cl}_9$  durch Schütteln einer wäßrigen Lösung dieses Salzes mit einem leicht löslichen Kaliumsalz. Durch Umkrystallisation werden die Krystalle zwar kleiner, aber sie sind dann um so regelmäßiger ausgebildet. In trockenem Zustande sind diese Verbindungen ziemlich beständig, sie können mehrere Tage im Exsiccator aufbewahrt werden, ohne daß

<sup>1)</sup> 1 ccm  $\text{KMnO}_4$  entspricht 0.0007242 g  $\text{O}_2$ .

<sup>2)</sup> 1 ccm  $\text{AgNO}_3$  entspricht 0.0036525 g  $\text{Cl}$ .

sie bemerkenswert oxydiert oder zersetzt werden; in feuchter Luft werden sie rascher angegriffen. Ihre wäßrigen Lösungen werden allmählich unter gleichzeitiger Hydrolyse oxydiert, wobei ihre Farbe von gelb durch grün in farblos übergeht. Kocht man die Lösungen, so bekommt die gelbe Farbe einen Stich ins Rote und es wird gleichzeitig ein rotes oder rotbraunes schleimiges Hydrat niedergeschlagen, das bei fortgesetztem Kochen eine körnigere Konsistenz annimmt, wobei seine Farbe in Schwarzbraun übergeht.

Die in Wasser schwer löslichen Verbindungen; z. B.  $\text{Rb}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  und  $\text{Cs}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ , sind in sehr verdünnter Natronlauge löslich, aber bei längerem Stehen werden diese Lösungen hydrolysiert. Kleine Mengen verdünnter Alkalien oder Alkalicarbonate fällen nicht verdünnte, kalte Lösungen dieser Salze aus, größere Mengen geben einen roten bis rotbraunen, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Ammoniak gibt beim Kochen eine rote Fällung, welche im Überschuß mit roter Farbe etwas löslich zu sein scheint. Auch in Pyridin scheinen diese Verbindungen in der Wärme mit roter Farbe etwas löslich zu sein.

Rhodankalium gibt keinen Niederschlag, aber wenn eine Lösung von  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  lange mit  $\text{KSCN}$  (besser mit  $\text{HSCN}$ ) zusammen steht, wird sie allmählich tiefrot; in der Wärme geht diese Reaktion sehr schnell. Schüttelt man eine solche Lösung mit Äther, so nimmt dieser eine braune (bisweilen grüne) Farbe an und beim Verdunsten der Ätherlösung erhält man ein rotes Öl, welches in Berührung mit Wasser unter gleichzeitiger Oxydation hydrolysiert wird und vermutlich ein dreiwertiges Wolframrhodanid bildet. Schüttelt man die Ätherlösung mit wäßriger Rhodankaliumlösung, so nimmt diese eine rote Farbe an, während die Ätherlösung teilweise entfärbt wird. Es ist mir jedoch bisher nicht gelungen, aus dieser Lösung krystallisierende Verbindungen zu erhalten.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  unter gelindem Erwärmen mit Kaliumcyanid, so erhält man bei Zusatz von etwas Alkohol in der Kälte einen roten, öligen Niederschlag, welcher in Wasser leicht löslich ist und W, K, CN enthält, durch Auflösen desselben in Cyankaliumlösung habe ich kleine, gelbrote Krystalle erhalten, welche bisher nicht näher untersucht worden sind.

Ich habe auch einige Versuche ausgeführt, um das dreiwertige Wolframchlorid zu isolieren, worüber ich später Mitteilung machen werde.

Betreffs der Konstitution dieser Verbindungen können im gegenwärtigen Stadium der Untersuchung nur einige Vermutungen ausgesprochen werden. Nimmt man an, daß das Wolframtrichlorid

in seinen Doppelsalzen bimolekular auftritt, seine wahre Formel demnach  $W_2Cl_6$  wäre, so wären diese Verbindungen dem von Chilesotti<sup>1)</sup> dargestellten  $K_3MoCl_6$  analog, wenn man hierin  $MoCl_3$  durch  $W_2Cl_6$  ersetzt; eine Chromverbindung  $K_3CrCl_6$  ist ebenfalls bekannt. Ferner kennt man von den Trihalogeniden  $AsX_3$ ,  $SbX_3$  und  $BiX_3$  u. a. auch den Halogenosalz-Typus  $3MeX$ ,  $(RX_3)_2$ <sup>2)</sup> in Analogie mit  $3KCl$ ,  $(WCl_3)_2$ . Weiteres hierüber soll später mitgeteilt werden.

Im Spektralapparat zeigen die Lösungen dieser dreiwertigen Chloride keine charakteristischen Streifen, sondern nur zweiseitige Absorption des Spektrums. Der Teil des sichtbaren Spektrums, der nicht absorbiert wird, erstreckt sich, wie folgende Zahlen zeigen, vom Rot ins Grün. Um Hydrolyse zu vermeiden, wurden die Verbindungen in 3-prozentiger Salzsäure gelöst.

Konzentration im Versuch I: 1 g  $K_3W_2Cl_9$  auf 100 ccm Lösung.

„ „ „ II: 0.1 g „ „ 100 ccm „

Die Dicke der absorbierenden Schicht = 1 cm.

- I. Der nicht absorbierte Teil des Spektrums liegt zwischen  $\lambda_1 = 700$  und  $\lambda_2 = 520$ .  
 II. „ „ „ „ „ „ „ „  $\lambda_1' = 700$  und  $\lambda_2' = 490$ .

Wie diese Zahlen zeigen, verschiebt sich beim Verdünnen die untere Grenze des nicht absorbierten Teiles des Spektrums ein wenig nach Violett, während die obere Grenze dieselbe bleibt.

## 6. Darstellung von Doppelchloriden des vierwertigen Wolframs.

Es wurde vorher erwähnt, daß bei Reduktion von Wolframsäure in chlorwasserstoffsaurer Lösung mit Zinn die zuerst blaue Farbe plötzlich in Rotviolett verwandelt wird, und daß, falls die Reduktion bei gewöhnlicher Zimmertemperatur geschieht, kleine Mengen Kristalle ausgeschieden werden, welche vierwertiges Wolfram enthalten. Von diesen interessanten Verbindungen ist bisher nur das Kaliumsalz in reinem Zustand erhalten worden. Es wird auf folgende Weise rein dargestellt:

100 ccm der oben erhaltenen klaren Lösung von Wolframsäure in konzentrierter Salzsäure werden mit 6–8 g reinem Zinn versetzt und bei Zimmertemperatur reduziert. Man notiert die Zeit, welche vom Beginn der Reduktion bis zum plötzlichen Auftreten der violetten Farbe verfließt, läßt dann die Reduktion noch  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  dieser Zeit weitergehen, gießt die rotviolette Lösung schnell durch ein Filter aus Glaswolle in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben und leitet unter Abkühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, jedoch nicht länger als 4–5 Stunden. Die Lösung wird nun 3–4 Stunden in der

<sup>1)</sup> Chilesotti: G. 33, II, 349.

<sup>2)</sup> Werner, Neuere Anschauungen usw., 2. Aufl., S. 95.

Kälte stehen gelassen, wobei sich die Verbindung als ein dunkelgrünes Pulver absetzt. Die Lösung wird vorsichtig so vollständig wie möglich abgegossen, der Niederschlag mit etwas Alkohol geschüttelt, filtriert, mit heißem Alkohol und darauf ein paar Mal mit Äther ausgewaschen, und in einem trocknen Kohlensäurestrom getrocknet.

So dargestellt, ist die Verbindung ein dunkelgrünes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als vollständig rein und homogen erweist und aus hübsch ausgebildeten, quadratischen Tafeln von schöner roter oder rotbrauner Farbe besteht. Die Bestimmung der Oxydationsstufe und die Analyse geschah in derselben Weise wie bei  $K_2W_2Cl_3$ .

Bestimmung der Oxydationsstufe:  $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 0.0007264 \text{ g O}_2$ .

Tabelle 2.

W-Bestimmung				Substanz in g	K Mn O <sub>4</sub> ccm	Aufgenommen O <sub>2</sub> = O <sub>m1</sub> g	Berechnet O <sub>2</sub> auf WO <sub>3</sub> (O <sub>m</sub> ) g	O <sub>m</sub> - O <sub>m1</sub> g	W <sub>m</sub> = W-Menge g	$n = \frac{184}{(O_m - O_{m1})} \cdot \frac{W_m}{W_m}$
Substanz	WO <sub>3</sub> g	W %								
1	0.2039	0.1040	40.45	0.2010	9.55	0.00694	0.02121	0.01427	0.08131	2.018
2	0.2541	0.1305	40.73	0.2045	8.96	0.00651	0.02173	0.01522	0.08330	2.101
3	0.2752	0.1395	40.20	0.3060	14.68	0.01066	0.03209	0.02143	0.1230	2.003

Diese Versuche zeigen mit Sicherheit, daß in diesem Falle eine Verbindung des vierwertigen Wolframs vorliegt.

I. 0.2039 g Sbst.: 0.1040 g WO<sub>3</sub>, 0.0682 g KCl. — 0.1980 g Sbst. verbrauchten 24.59 ccm AgNO<sub>3</sub> <sup>1)</sup>, entsprechend 0.07711 g Cl.

II. 0.2541 g Sbst.: 0.1305 g WO<sub>3</sub>, 0.0837 g KCl. — 0.2435 g Sbst. verbrauchten 30.05 ccm AgNO<sub>3</sub>, entsprechend 0.09424 g Cl.

III. 0.2752 g Sbst.: 0.1395 g WO<sub>3</sub>, 0.0909 g KCl. — 0.2020 g Sbst. verbrauchten 25.03 ccm AgNO<sub>3</sub>, entsprechend 0.07849 g Cl.

	Gefunden			Prozentzahl Atomgewicht	Berechnet für K <sub>2</sub> W(OH)Cl <sub>3</sub>
	I	II	III		
W	40.45	40.73	40.20	0.22	40.30 %
K	17.55	17.29	17.33	0.45	17.15 »
Cl	38.95	38.70	38.86	1.10	38.82 »
	96.95	96.72	96.39		OH 3.73 »
					100.00 %

Diese Zahlen zeigen, daß auf ein Atom W zwei Atome K und fünf Atome Cl kommen. Die einfachste Formel wäre also  $K_2WCl_5$ ,

<sup>1)</sup> Bei diesen Analysen entspricht 1 ccm AgNO<sub>3</sub> 0.003136 g Cl.

da man vermuten kann, der fehlende Prozentgehalt würde von einem Molekül Wasser ausgefüllt; aber diese Verbindung enthält dreiwertiges Wolfram, und es ist mir außerdem nicht gelungen, etwas Krystallwasser nachzuweisen. Schiebt man ein Sauerstoff-Atom in die Formel ein, so wird der gefundene Prozentgehalt um 3.51 größer, und die Formel wird dann  $K_2WOCl_5$ , aber diese Verbindung enthält fünfwertiges Wolfram. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Verbindung nach der empirischen Formel  $K_2W(OH)Cl_5$  zusammengesetzt ist; in dieser kommt auf 1 Atom W 2 Atome K und 5 Atome Cl, wie die Analysen verlangen, und W liegt in seiner vierwertigen Oxydationsstufe vor. Über die Konstitution kann bis jetzt nichts Bestimmtes gesagt werden; erst wenn es mir gelungen ist, mehrere Verbindungen dieses Typus darzustellen, werde ich Näheres hierüber veröffentlichen.

Aus der Kaliumverbindung habe ich ein sehr hübsch krystallisierendes Pyridin-Derivat bekommen, welches sich jedoch sehr rasch zersetzt, so daß es mir bisher nicht gelungen ist, zuverlässige Analysen zu erhalten.

In vollkommen trockner Luft ist die Verbindung ziemlich beständig, doch, wie es scheint, weniger als die dreiwertigen Verbindungen; in feuchter Luft wird sie unter Oxydation rascher zersetzt. In Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich; in Wasser dagegen löst sie sich mit einer charakteristischen intensiv rotviolettten Farbe, welche sehr an die Farbe der Chamäleonlösung erinnert. Die Lösungen werden sehr rasch unter gleichzeitiger Hydrolyse oxydiert. Sie werden von verdünnten Alkalien und Ammoniak sofort gefällt und diese Niederschläge sind im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich, aber oxydieren sich rasch zu einem löslichen Wolframsäure-hydrat. Die Lösungen werden auch von Cyankalium, aber nicht von Rhodankalium gefällt.

Auch eine Lösung dieser Verbindung zeigt zweiseitige Absorption des Spektrums. Der nicht absorbierte Teil des sichtbaren Spektrums fällt ins Rot und Gelb. Die Verbindung wurde in 4-prozentiger Salzsäure gelöst; die Konzentration betrug 1 g  $K_2W(OH)Cl_5$  auf 150 ccm Lösung. Die Dicke der absorbierenden Schicht = 1 cm. Der nicht absorbierte Teil des sichtbaren Spektrums liegt zwischen  $\lambda_1 = 730$  und  $\lambda_2 = 610$ .

## 7. Zusammenfassung.

Durch vorliegende Versuche ist mit Sicherheit festgestellt worden, daß Wolfram in seinen Verbindungen auch dreiwertig auftreten kann. Von diesen dreiwertigen Verbindungen ist eine ganze Serie von Doppelchloriden dargestellt worden, welche alle nach der Formel  $M_2W_2Cl_6$  zusammengesetzt sind; alle krystallisieren in dünnen, hexagonalen Tafeln und zeigen auch in ihren Lösungen große Übereinstimmung.



In trockenem Zustand sind die Verbindungen ziemlich beständig, die Lösungen dagegen oxydieren sich rascher unter Ausscheidung von Wolframsäure-hydrat. Eine Verbindung des vierwertigen Wolframs ist gleichfalls dargestellt worden; sie scheint nach der empirischen Formel  $K_2WOHCl_5$  zusammengesetzt zu sein. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten quadratischen Tafeln, ihre wäßrige Lösung ist intensiv rotviolett gefärbt und weniger beständig als die der dreiwertigen Verbindungen.

Die weitere Untersuchung sowohl der hier beschriebenen als auch anderer hieraus erhaltener analoger Wolframverbindungen, ebenso eine systematische Untersuchung über die Reduktion der Wolframsäure in saurer Lösung, eventuell auch auf elektrolytischem Wege<sup>1)</sup>, möchte ich mir vorbehalten.

Upsala, Universitätslaboratorium, Dezember 1912.

## 72. R. Wolffenstein und J. Zeltner: Zur Darstellung der Acetyl-salicylsäureester.

(Eingegangen am 10. Februar 1913.)

Die bekannte und sonst nie versagende Darstellungsweise von Äthylestern aus Säurechloriden und Äthylalkohol gelingt bei der Anwendung von Acetyl-salicylsäurechlorid und Äthylalkohol nicht. Wenn man nämlich dabei in gewohnter Weise verfährt und das Chlorid mit dem Äthylalkohol zusammenbringt, so scheint zwar zunächst äußerlich die Reaktion normal zu verlaufen, denn unter Erwärmung der Reaktionsmasse findet eine starke Salzsäureentwicklung statt. Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes zeigt es sich aber, daß kein Acetyl-salicylsäureester entstanden ist.

Es wurden daher, um die Reaktion doch in die gewünschte Richtung zu leiten und zu dem Acetyl-salicylsäure-äthylester zu gelangen, die Versuchsbedingungen sorgfältigst gewählt und in erster Linie auf die strengste Reinheit der Ausgangsmaterialien Wert gelegt; indem vom Acetyl-salicylsäurechlorid ein ganz besonders scharf

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung wurde ich von Hrn. Prof. Dr. A. Rosenheim aufmerksam gemacht, daß er bereits seit mehreren Jahren mit der Elektroreduktion der Wolframsäure beschäftigt sei. Über seine ersten interessanten Resultate hat er schon 1909 auf dem Internat. Kongreß in London eine vorläufige Mitteilung gemacht. Da dieser Kongreßbericht aber nicht allgemein zugänglich ist, ist er leider meiner Aufmerksamkeit entgangen.