

# Ueber die Verarbeitung von Rückständen der Phosphorwolframsäure.

Von Prof. Wl. Gulewitsch.

Aus dem med.-chem. Laboratorium der K. Universität Charkow.

Zu den in physiologisch-chemischen Laboratorien gebräuchlichen Reagenzien gehört bekanntlich die Phosphorwolframsäure, deren Anwendung sich besonders in neuerer Zeit immer weiter verbreitet. Die Wolframpräparate sind aber neulich im Preise bedeutend gestiegen und der wachsende Verbrauch derselben in der Technik wird den Preis voraussichtlich noch steigern. Dieser Umstand macht sich besonders dadurch fühlbar, dass man zur vollständigen Ausfällung der Substanzen, die durch die Phosphorwolframsäure niedergeschlagen werden, eine grosse Menge dieses Reactivs, dem hohen Moleculargewichte desselben entsprechend, verwenden und dazu noch einen gewissen Ueberschuss in die Lösung einführen muss; bei der Arbeit mit einer grösseren Menge Ausgangsmaterial können leicht 2—3 Kg. dieses kostspieligen Reactivs verbraucht werden. Darum dürfte es sich lohnen, die sich im Laboratorium anhäufenden Rückstände der Phosphorwolframsäure zu verarbeiten, um auf diese Weise im Stande zu sein für die Darstellung der Säure etwas weniger Natriumwolframat zu kaufen. Dass solch eine Verarbeitung möglich ist, soll diese Mittheilung zeigen.

Für zwei physiologisch-chemische Untersuchungen wurden  $3\frac{3}{4}$  Kg. der krystallinischen, nach *Winterstein's* Verfahren <sup>1)</sup> dargestellten Phosphorwolframsäure verbraucht. Sowohl die durch die Säure erzeugten Niederschläge, wie auch die Filtrate von denselben wurden durch das Zerreiben mit Barythydrat zersetzt, die entstandenen Niederschläge abgesogen, ausgewaschen und zur Wiedergewinnung der Phosphorwolframsäure verwendet. Zu dem Zwecke wurden sie zusammen in einem grossen Porzellantopfe mit etwa 50%-iger Schwefelsäure zerrieben, wobei die Säure nach und nach in solcher Menge zugesetzt wurde, dass die selbst über Nacht stehen gelassene, filtrirte und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit eine deutliche Reaction auf Schwefelsäure zeigte. Dann wurde der sehr voluminöse Niederschlag abgesogen und mit wenig Wasser einmal ausgewaschen, wobei die *Kossel'sche* Absaugungsvorrichtung grosse Dienste leistete. Der Niederschlag wurde wiederholt mit Wasser zerrieben, stehen gelassen und abgesogen, so lange bei dem Ausäthern der Flüssigkeit noch eine nennenswerthe Abscheidung der schweren, ölartigen Schicht stattfand. Die filtrirte dunkelviolette Flüssigkeit wurde durch einen Chlorstrom entfärbt, wobei es rathsam ist, das Gas durch die sich in einer zu verschliessenden Flasche befindende Flüssigkeit durchzuleiten und kräftig zu schütteln; dann vollzieht sich die Entfärbung in wenigen Minuten. Die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit wird nun in einem grossen Scheidetrichter mit so viel Aether ver-

<sup>1)</sup> Chemik. Zeit., 1898, N. 54.

setzt, als in der Flüssigkeit bei kräftigem Schütteln noch gelöst wird. Es scheidet sich dabei eine schwere gelbe ölartige Schicht aus, die eine ätherische Lösung der Phosphorwolframsäure resp. eine Phosphorwolframsäure-Lösung des Aethers vorstellt <sup>1)</sup>. Diese Schicht lässt man abfliessen und befreit dieselbe vollständig vom Aether durch Abdestilliren und Verdampfen auf dem Wasserbade. Die dicke, wiederum dunkel gefärbte Flüssigkeit verdünnt man mit wenig Wasser und leitet in dieselbe Chlorgas ein, wobei die Entfärbung beim Schütteln wiederum in wenigen Minuten erzielt wird <sup>2)</sup>. Die auf dem Wasserbade etwas eingedampfte Lösung scheidet nach dem Erkalten den grösseren Theil der Phosphorwolframsäure krystallinisch aus. Die gut ausgebildeten, glänzenden, durchsichtigen, nur eine schwache grünlich-gelbe Färbung zeigenden Krystalle werden scharf abgesogen; die weiter eingedampfte Mutterlauge liefert wiederum Krystalle von Phosphorwolframsäure und es bleibt schliesslich eine dunkelviolette Mutterlauge, die den Rückständen der Phosphorwolframsäure zugesetzt werden kann.

Auf diese Weise konnte ich ausser der Mutterlauge etwa 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Kg. reiner krystallinischer Phosphorwolframsäure wiedergewinnen, d. h. habe dadurch das Kaufen von 3 Kg. reinem Natriumwolframat vermieden. Die Ausbeute an Phosphorwolframsäure kann vermuthlich noch grösser sein, da bei meinen Untersuchungen ein nicht unbedeutender Theil der Phosphorwolframsäure durch die Gegenwart einer grossen Menge von reducirenden Substanzen zersetzt wurde.

Was die Schwierigkeiten der Gewinnung von Phosphorwolframsäure aus den Rückständen betrifft, so besteht der Unterschied zwischen dieser Gewinnung und der Darstellung der Säure aus dem Natriumwolframat nur darin, dass man, wenn man mit Rückständen zu thun hat, dieselben absaugen, mit Schwefelsäure zersetzen, wiederum absaugen, die Flüssigkeit durch Chlorgas entfärben und direct ausäthern muss. Bei der Darstellung der Phosphorwolframsäure aus dem Natriumwolframat löst man dieses Salz und das Natriumphosphat in kochendem Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, verdampft die Lösung, lässt das Glaubersalz auskrystalliren und äthert die Flüssigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure aus. Das Ausäthern ist dabei bedeutend schwieriger als ohne den Schwefelsäurezusatz, d. h. als bei der Gewinnung der Phosphorwolframsäure aus den Rückständen.

Meine Ansicht ist demnach die, dass die Verarbeitung von Rückständen der Phosphorwolframsäure sich bei den hohen Preisen der Wolframpräparate jedenfalls lohnen wird.

---

<sup>1)</sup> Da sich in der Lösung freie, durch Schwefelsäure aus dem Barytsalz abgeschiedene Phosphorwolframsäure befindet, ist der Zusatz von Schwefelsäure bei dem Ausäthern, wie es bei der Darstellung der Phosphorwolframsäure aus dem Natriumwolframat nöthig ist, überflüssig. Durch die 70%ige Schwefelsäure wird zwar die Löslichkeit der Phosphorwolframsäure in Wasser vermindert und die Ausbeute an derselben etwas erhöht, aber die unter dem Zusatz der Schwefelsäure ausgeätherte Phosphorwolframsäure ist bei weitem nicht so rein, wie die ohne den Zusatz von Schwefelsäure erhaltene. Wenn man daher auch jenen Theil der Phosphorwolframsäure gewinnen will, wäre es besser dieselbe von dem Haupttheil getrennt zu krystallisiren.

<sup>2)</sup> Für das erste und das zweite Entfärben war die aus 100 Gr. Natriumchlorid und 100 Gr. Manganhyperoxyd dargestellte Chlormenge mehr als hinreichend.