

Über die Hydrate einiger Heteropolysäuren.

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. VI. Mitteilung.)¹

Von

ARTHUR ROSENHEIM und JOHANNES JAENICKE.

Die Frage nach der Existenz und Beständigkeit der „freien“ Säuren hat in den früheren Experimentalarbeiten über die Heteropolysalze eine sehr große Rolle gespielt. Viele Autoren waren der Ansicht, daß nur die Verbindungen wirklich zu den „Komplexsalzen“ zu zählen seien, deren freie Säuren in Substanz isolierbar waren, während die übrigen sich sonst analog verhaltenden Stoffe nur als nicht komplexe Doppelsalze betrachtet werden mußten.

Diese Unterscheidung wird naturgemäß mit der scharfen Präzisierung des Komplexbegriffes durch die Dissoziationslehre hinfällig; die Heteropolysalze sind unzweifelhaft alle als analoge Verbindungen einheitlich zu betrachten, ganz einerlei ob die Stärke der Komplexität der Anionen graduell voneinander abweicht. Alle Anionen der Heteropolysalze sind mehr oder weniger leicht hydrolysierbar und demgemäß sehr empfindlich gegen Hydroxylionen. Sie werden daher nur in Lösungen beständig sein, die keine Hydroxylionen enthalten, und daher ist es verständlich, daß, wie im Anschluß an die Ausführungen von MIOLATI² in den früheren Mitteilungen gezeigt wurde, bisher meist nur saure Heteropolysalze isolierbar waren und mithin die wahre Basizität der Heteropolysäuren verkannt wurde. Aus denselben Gründen sind die „freien“ Heteropolysäuren nur in den Fällen isolierbar, in denen sehr starke Säuren vorliegen, bei denen die Stärke der Dissoziation den hydrolytischen Einfluß des Wassers überwindet.

Daher kommt es, daß die meisten bisher bekannten freien Heteropolysäuren zu den als „gesättigten Grenztypen“ bezeichneten Derivaten³ von Oxyden der Zusammensetzung $[\text{XO}_6]^m$ gehören, während nur wenige Derivate von Oxyden der Zusammensetzung

¹ I.—V. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 248, 261; **70** (1911), 73, 418; *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 694.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] **77** (1908), 417.

³ *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 694.

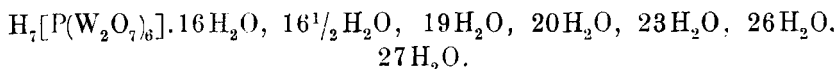
$[\text{XO}_4]^n$ dargestellt werden konnten. Zu der ersteren Gruppe gehören die 12-Wolframsäurephosphorsäure, 12-Wolframsäurekieselsäure, 12-Wolframsäureborsäure, 12-Wolframsäureaquosäure¹ (Metawolframsäure) sowie die 12-Molybdänsäurephosphorsäure und 12-Molybdänsäurekieselsäure. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch die Analogie ihrer Bildungsweisen und ihrer Eigenschaften aus und sind in dieser Richtung schon der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen gewesen. Besonders haben ihre kristallographischen Eigenschaften mehrfach die Aufmerksamkeit auf sich gezogen,² da unzweifelhaft mehrere isomorphe Reihen bei ihnen existieren, deren chemische Zusammensetzung nicht immer mit dem Isomorphismus in Einklang zu bringen war.

Vom Standpunkte der WERNER-MIOLATISCHEN Hypothese lassen sich, wie in den früheren Mitteilungen gezeigt wurde, die Heteropolysalze übersichtlich systematisieren, und es ergab sich, daß auch die Analogie der Hydrate der freien Säuren bei konsequenter Durchführung dieser Anschauungen unzweifelhaft zum Ausdruck kam. Um dies darlegen zu können, mußten erst die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Hydrate der freien Säuren kritisch untersucht werden.

12-Wolframsäurephosphorsäure.

Angegeben sind in der älteren Literatur³ folgende Hydrate:

Berechnet auf die Molekularformel $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ 39-Hydrat, 40-Hydrat, 45-Hydrat, $46\frac{1}{2}$ -Hydrat, 53-Hydrat, 59-Hydrat, 61-Hydrat. Auf die atomistische Formel, wie sie sich nach der WERNERSCHEN Theorie ergibt, umgerechnet, sind dies die Hydrate:



Nach einer neueren Untersuchung von H. COPAUX⁴ gibt es dagegen nur drei Hydrate: $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $22\text{H}_2\text{O}$, $27\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Von diesen scheidet sich das letzte aus konzentrierten wässrigen Lösungen am besten bei ca. 35° in glänzenden Oktaedern aus, die schnell unter Wasserverlust zerfallen. Das 22-Hydrat soll aus schwach salpetersauren Lösungen und beim schnellen Abkühlen

¹ *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 141.

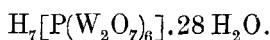
² Vgl. P. GROTH, *Chem. Kristallographie* 1, S. 126.

³ GMELIN KRAUT-FRIEDHEIM III 1, 768.

⁴ *Ann. chim. phys.* [8] **17** (1909), 217.

heiß gesättigter wässriger Lösungen sich bilden, während das 19-Hydrat aus stark salpersauren Lösungen in der Kälte auskristallisiert. Das letztere ist nach COPAUX' Ansicht identisch mit dem von SOBOLEW¹ beschriebenen 16-Hydrat.

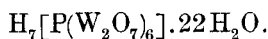
Es wurde die 12-Wolframsäurephosphorsäure durch Ausschütteln mit Äther nach dem DRECHSELSchen Verfahren dargestellt. Aus konzentrierter wässriger Lösung kristallisierten beim Stehen über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur prachtvolle glänzende Oktaeder aus, die schnell gründlich zentrifugiert und analysiert wurden. Die Glühverlustbestimmung, bei der sich Metaphosphorsäure und Wolframtrioxyd bildet, ergab, daß ein 28-Hydrat vorliegt:



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	16.31	16.39 16.37%

Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur verliert das 28-Hydrat ca. $24\text{H}_2\text{O}$ (gefunden: 12.37%, berechnet: 12.07%).

Das 28-Hydrat ist bei Zimmertemperatur und auch noch wesentlich darunter durchaus unbeständig. Selbst bei 0° werden die trockenen Kristalle sehr schnell trübe und zerfallen zu einem Pulver, das aus kleinen Rhomboedern besteht. Es ist dies das auch schon von COPAUX beschriebene 22-Hydrat, das man in größeren Kristallen aus schwach salpetersauren Lösungen der Säure enthält. Die Analyse des durch Umwandlung des 28-Hydrats erhaltenen Kristallmehles ergab:



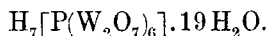
	Berechnet:	Gefunden:
P_2O_5	2.14	2.20 2.17%
WO_3	84.03	84.31 84.43
H_2O	13.83	
Glühverlust:	13.56	13.64%
$22\text{H}_2\text{O}$	11.96	11.96

Dieses Hydrat verliert seinen Gesamtgehalt von $22\text{H}_2\text{O}$ beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum. Es beginnt bei 89° zu schmelzen und gibt bei 94° eine einheitliche klare Schmelze.

Das 28-Hydrat ist mithin bei gewöhnlicher Temperatur metastabil, das 22-Hydrat stabil. Der Umwandlungspunkt liegt sehr tief, sicherlich weit unter 0°.

¹ Z. anorg. Chem. 12 (1896), 18.

Neben diesen beiden aus wässrigen Lösungen kristallisierenden Hydraten entsteht noch ein drittes wasserärmeres den Beobachtungen von SOBOLEW und COPAUX entsprechend, wenn man die gesättigte wässrige Lösung vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Es scheidet sich sofort ein aus kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver ab, das zentrifugiert und lufttrocken immer noch geringe Mengen von Salpetersäure einschließt. Nach unserer Bestimmung ist es ein 19-Hydrat.



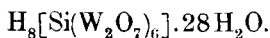
	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	12.16 %	12.60 %

Auch COPAUX findet, daß ein 19-Hydrat vorliegt, während SOBOLEW die Verbindung für ein 16-Hydrat hielt.

12-Wolframsäurekieselsäure.

Es sind bisher in der Literatur zwei Hydrate beschrieben $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$.¹ Daneben existiert noch MARIIGNACS grundlegenden Untersuchungen ein Hydrat einer isomeren Säure $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Diese letztere Verbindung, die sehr schwierig darzustellen ist, wurde zunächst nicht berücksichtigt; die Frage nach der Erklärung einer hier möglichen Isomerie muß noch gesondert behandelt werden.

Schüttelt man eine konzentrierte wässrige Lösung eines Wolframsäuresilikats nach Zusatz konzentrierter Salzsäure mit Äther aus und läßt nach Verdunsten des Äthers aus der gebildeten sirupösen Lösung den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser kristallisieren, so erhält man in großen Oktaedern das eine dieser bekannten Hydrate. Die Kristalle wurden gründlich zentrifugiert und schnell analysiert. Die Analyse ergab die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
SiO_2 :	1.76 %	1.82 1.82 %
WO_3 :	81.38	81.10 81.07
H_2O :	16.86	17.10 17.10

Dieses Hydrat ist identisch mit den bisher als 29-Hydrat beschriebenen Verbindung. Naturgemäß kann die Analyse die Diffe-

¹ GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM III 1, S. 855.

renz von 1 Mol H_2O kaum entscheiden (berechnet für $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 1.75%, WO_3 80.97%, H_2O 17.28%). Wir bevorzugen die oben angegebene Formel hauptsächlich deshalb, weil die diesem Hydrate isomorphen Formen der anderen Heteropolysäuren insgesamt 28-Hydrate sind.

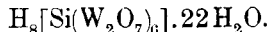
Die Verbindung verliert im Vakuum über Schwefelsäure $24\text{H}_2\text{O}$, hält also $4\text{H}_2\text{O}$ fester gebunden:

Berechnet für $24\text{H}_2\text{O}$: 12.64%; Gefunden: 12.79%.

Sie beginnt bei 33° im Kristallwasser zu schmelzen und gibt bei 53° eine klare Schmelze. Trennt man zwischen 35° und 40° die Schmelze vom Rückstand durch Zentrifugieren, so bleibt das weiter unten beschriebene 22-Hydrat zurück. Alle diese Tatsachen stehen im vollen Einklang mit älteren Beobachtungen von MARIIGNAC und COPAUX.

Es wurde nun die Umwandlung dieses 28-Hydrats in das 22-Hydrat dilatometrisch verfolgt und es konnte so festgestellt werden, daß der Umwandlungspunkt zwischen 28° und 29° bei ungefähr 28.5° liegt.

Die Analyse des durch Umwandlung erhaltenen Hydrats ergab die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	14.19%	14.49 14.44%

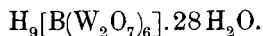
Dasselbe Hydrat erhält man, wenn man die Wolframsäurekieselsäure aus stark salpetersaurer Lösung kristallisieren läßt.

Dieses Hydrat schmilzt einheitlich bei 53° .

Hier ist mithin das 28-Hydrat bis ca. 29° , das 22-Hydrat von 29 — 53° stabil. Ein wasserärmeres Hydrat der Wolframsäurekieselsäure wurde nicht gefunden.

12-Wolframsäureborsäure.

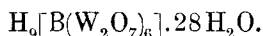
Die Wolframsäureborate sind neuerdings von H. COPAUX sehr eingehend untersucht worden.¹ COPAUX erhielt eine in Oktaedern mit Würfelfläche kristallisierende Säure, auf deren Isomorphismus mit $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ er hinweist. Er formuliert dieselbe also $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{WO}_3 + 61\text{H}_2\text{O}$, jedoch stimmen seine Analysenwerte innerhalb der Fehlergrenzen ebenso gut auf die Formel:



¹ *Ann. chim. phys.* [8] 17 (1909), 217.

	Berechnet:	Gefunden (COPAUX):		
B ₂ O ₃ :	1.03 %	0.88	1.00	1.10 %
WO ₃ :	81.78	81.30	81.59	81.45
H ₂ O:	17.19	17.32	17.43	17.40

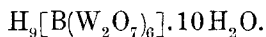
Wir erhielten dieselbe Verbindung bei genauer Einhaltung der Darstellungsvorschriften COPAUX'. 100 g Natriumwolframat und 150 g Borsäure werden in 400—500 ccm siedenden Wassers gelöst und die Lösung gekocht bis eine Probe bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Wolframsäure mehr ausfällen läßt. Die erkaltete Lösung wird von der aus Borsäure und Natriumborat bestehenden Kristallmasse abgesaugt, erneut mit 70 g Borsäure versetzt und auf freier Flamme konzentriert. Die beim Erkalten abgeschiedene Kristallisation wird wieder abgesaugt, mit 33 %iger Schwefelsäure etwas gewaschen. Die nunmehr erhaltene Lauge wird nach DRECHSEL mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 33 %iger Schwefelsäure und Äther ausgeschüttelt; die ölige ätherische Schicht wird in kaltem Wasser gelöst und ergibt beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure die Wolframsäureborsäure in guter Ausbeute. Unsere Analyse des erhaltenen Produktes führte zu den folgenden Werten:



	Berechnet:	Befunden:		
B ₂ O ₃ :	1.03 %	1.18	1.25	1.19 %
WO ₃ :	81.78		82.09	
H ₂ O:	17.19		17.34	17.24

Das Hydrat beginnt bei 45° zu schmelzen und gibt bei 51° eine einheitliche klare Schmelze.

Es gelingt nicht durch vorsichtiges Erhitzen über den Schmelzpunkt dieses 28-Hydrat in ein 22-Hydrat überzuführen wie bei den anderen vorher beschriebenen Verbindungen. Auch aus Lösungen der Säure in verdünnter Salpetersäure kristallisiert kein anderes Hydrat aus, da dieselben unter Abscheidung von Wolframsäure sich sehr schnell zersetzen. Lösungen der Säure in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) jedoch liefern beim Einengen über Ätzalkali weiße Krusten mikroskopischer Kristalle, die klar in kaltem Wasser löslich alle Reaktionen der 12-Wolframsäureborsäure gehen. Diese Kristalle zentrifugiert, und lufttrocken enthalten noch geringe Mengen Salpetersäure. Sie zersetzen sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen. Nach der Analyse sind sie ein 10-Hydrat.



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	8.47%	8.66%

COPAUx beschreibt neben dem oben behandelten 28-Hydrat $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ eine zweite Wolframsäureborsäure, die sich häufig aus denselben Lösungen in „bipyramidalen hexagonalen Prismen“ ausscheidet und der er die Formel $6H_2O \cdot B_2O_3 \cdot 28WO_3 \cdot 56H_2O$ zuerteilt. ROSENHEIM¹ zeigte, daß die Analysenwerte COPAUx ebensogut auf die Formel eines 22-Hydrats $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ stimmten, eine Tatsache, die für die Betrachtungsweise der Heteropolysäuren nach der WERNER-MIOLATISchen Theorie wichtig ist, da in der COPAUx'schen Formel die „Grenzzahl“ 12 der koordinierten Wolframationen überschritten wäre. Er meinte demnach, daß diese hexagonale Säure als das 22-Hydrat derselben Wolframsäureborsäure zu betrachten sei, deren 28-Hydrat oben beschrieben ist. Demgegenüber hielt COPAUx² an seiner früheren Auffassung fest, da die hexagonale Wolframsäureborsäure nicht isomorph ist $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ und $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$, was sie sein müßte, wenn ROSENHEIM'S Annahme zuträfe.

Tatsächlich hat sich nun gezeigt, daß die hexagonale Wolframsäureborsäure keinesfalls ein Hydrat derselben Säure ist, wie das 28-Hydrat. Wir erhielten sie ebenso wie COPAUx zu gleicher Zeit aus derselben Lösung wie das oktaedrische 28-Hydrat; durch Schlemmen mit der Mutterlauge konnte man die feinen Prismen leicht von den großen Oktaedern vollständig trennen.

Daraus, daß beide Säuren bei derselben Temperatur aus derselben Lauge nebeneinander kristallisieren, geht schon hervor, daß wahrscheinlich nicht zwei verschiedene Hydrate derselben Säure vorliegen. Es gelang dementsprechend auch nicht die hexagonale Säure in das 28-Hydrat umzuwandeln. COPAUx' Auffassungsweise dieser beiden Stoffe als zweier Hydrate zweier verschiedener Säuren, ist demnach entgegen der früheren Annahme von ROSENHEIM durchaus richtig.

Diese Tatsache braucht aber nicht, wie COPAUx es tut, durch die von ihm vorgeschlagene Formel zum Ausdruck gebracht zu werden. Da diese Formel allen bisherigen Erfahrungen bei den Heteropolysalzen widerspricht — sie enthält $14WO_3$ auf ein Bor — so erscheint es viel rationeller auch diese Verbindung als eine

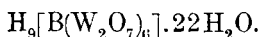
¹ *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 423.

² *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 352.

12-Wolframsäureborsäure anzusehen, zumal diese Formulierung ebenso gut auf die gefundenen Analysenwerte stimmt, wie die COPAUX'. Man muß sie demnach als ein Isomeres der im 28-Hydrat enthaltenen Säure betrachten, analog der Isomerie, die MARIGNAC bereits bei den 12-Wolframsäurekieselsäuren beschrieben hat.

Wie diese Isomerien zu erklären und der WERNER-MIOLOTI-schen Auffassungsweise anzupassen sind, muß weiteren Studien vorbehalten bleiben.

Der hexagonalen Säure kommt nach unseren Untersuchungen die Formel zu:



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	14.47%	14.56 14.72%

Die Säure verliert beim Erhitzen das Wasser ohne zu schmelzen.

Die 12-Wolframsäureborsäure bildet mithin ein 28- und ein 10-Hydrat. Ferner existiert ein 22-Hydrat einer der ersten wahrscheinlich isomeren 12-Wolframsäureborsäure.

12-Wolframsäureaquaquasäure.

Die Metawolframsäure ist, wie sich aus den Versuchen von ROSENHEIM und KOHN¹ und COPAUX² ergeben hat, unzweifelhaft als eine Heteropolysäure eines wasserhaltigen komplexen Anions zu betrachten. Nach der Formulierung von COPAUX schließt sie sich den anderen Heteropolysäuren der Wolframsäure vollständig an. Sie ist mit der Formel $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ zehnbasisch; doch sind bisher nur sechsbasische Salze bekannt.

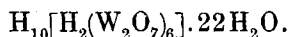
Die freie Säure ist recht unbeständig, da sie außerordentlich leicht der Hydrolyse unterworfen ist. Diese Eigenschaft entspricht vollständig dem Verhalten der anderen Heteropolywolframsäuren, deren hydrolytische Zersetzlichkeit von der Wolframsäurephosphorsäure bis zur Wolframsäureborsäure sehr zunimmt.

Diese Zersetzlichkeit machte es naturgemäß sehr schwer, ein reines Säurehydrat zu erhalten und daher sind die Angaben über den Wassergehalt des Metawolframsäurehydrats widerspruchsvoll: sie schwanken zwischen den Formeln $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $8.5\text{H}_2\text{O}$ und

¹ Z. anorg. Chem. 69 (1911), 247; 70 (1911), 418; 75 (1912), 141.

² Ann. chim. phys. [8] 17 (1909), 217; Z. anorg. Chem. 70 (1911), 297; 74 (1912), 351.

9H₂O. Legt man den Berechnungen die neue obige Formel zugrunde, so ergibt sich, daß die Mehrzahl der Analysen auf ein 22-Hydrat stimmen.



Berechnet:		Gefunden:						
		SCHEIBLER	SOBOLEW	COPAUx		ROSENHEIM u. KOHN		
WO ₃ :	84.65%	84.15	83.88			85.11	84.96	85.23%
H ₂ O:	15.35	15.75	16.12	15.49	15.52	14.93	15.06	15.14

Diese Formel dürfte mithin am besten dem experimentellen Befunde entsprechen und sie wird weiterhin dadurch gestützt, daß, wie COPAUx zeigt, dieses Säurehydrat isomorph dem Hydrate H₈[Si(W₂O₇)₆]·22H₂O kristallisiert.

Es gelang nicht ein wasserreicheres Hydrat der Säure zu isolieren. Sehr wahrscheinlich wird analog den anderen Heteropolywolframsäuren ein 28-Hydrat existenzfähig sein; doch liegt das Existenzgebiet dieses Hydrats sicher bei sehr tiefen Temperaturen und da einerseits die Löslichkeit der Säure in Wasser eine sehr große ist, andererseits die Unbeständigkeit der wässerigen Lösungen mit steigender Konzentration außerordentlich anwächst, so scheiterten alle Versuche, ein solches Hydrat darzustellen.

Ebensowenig konnte die Existenz eines wasserärmeren Hydrats mit Sicherheit erwiesen werden. ROSENHEIM und KOHN¹ haben zwar früher Präparate der Metawolframsäure erhalten, deren Analysen auf die Formel H₂W₄O₁₃·6H₂O stimmen; dies würde angenähert dem 15-Hydrat H₁₀[H₂(W₂O₇)₆]·15H₂O, möglicherweise auch dem 12-Hydrat H₁₀[H₂(W₂O₇)₆]·12H₂O entsprechen. Jedoch lassen es wiederholte Untersuchungen unentschieden, ob tatsächlich ein selbstständiges Hydrat vorliegt oder ob der frühere Befund nur durch die leichte Verwitterbarkeit des 22-Hydrats erklärt wird.

Mithin ist das einzige bisher mit Sicherheit bekannte Hydrat der 12-Wolframsäureaquosäure das 22-Hydrat.

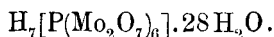
12-Molybdänsäurephosphorsäure.

Von Hydraten der 12-Molybdänsäurephosphorsäure sind bisher beschrieben² P₂O₅·24MoO₃·61H₂O, P₂O₅·24MoO₃·62H₂O die offenbar beide identisch sind und aus wässerigen Lösungen erhalten sind, und P₂O₅·24MoO₃·32H₂O das aus stark salpetersaurer Lösung auskristallisieren soll.

¹ l. c.

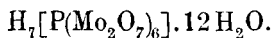
² Gmelin-Kraut-Friedheim III 1, S. 955.

Nach der DRECHSELSchen Methode wurde reine 12-Molybdänsäurephosphorsäure dargestellt. Dieselbe kristallisierte aus konzentrierter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in gut ausgebildeten Oktaedern mit Würfelflächen. Die Analyse stimmte auf das 28-Hydrat.



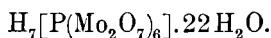
	Berechnet:	Gefunden:
P_2O_5 :	3.00 %	2.99 2.99 %
MoO_3 :	73.02	72.90 73.08
H_2O :	23.98	
Glühverlust:	23.59	23.61
$28\text{H}_2\text{O}$:	21.30	21.01

Das Hydrat beginnt bei 78° zu schmelzen und gibt bei 98° einen klaren Schmelzfluß. Eine größere Menge Substanz wurde bei ca. 90° längere Zeit geschmolzen und der geschmolzene Teil vom ungeschmolzenen durch Zentrifugieren getrennt. Der Rückstand war deutlich kristallinisch und der Analyse nach annähernd ein 12-Hydrat.



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	10.46 %	10.73 %

Jedoch läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob hier wirklich ein individuelles Hydrat oder nur ein Verwitterungsprodukt vorliegt. Aus einer Lösung des 28-Hydrats in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) scheidet sich jedoch in gut ausgebildeten kleinen Tafeln ein 22-Hydrat ab. Dasselbe wurde durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt, hielt aber hartnäckig geringe Mengen Salpetersäure zurück.



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	19.95 %	20.38 %

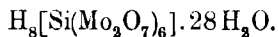
Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert das Hydrat $20\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur. Berechnet: 15.96 %; gefunden: 15.95 %.

Mit Sicherheit ist mithin für die 12-Molybdänsäurephosphorsäure die Existenz eines 22- und 28-Hydrats erwiesen.

12-Molybdänsäurekieselsäure.

Von der 12-Molybdänsäurekieselsäure sind nach den bisherigen Literaturangaben¹ die folgenden Hydrate bekannt: $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $32\text{H}_2\text{O}$, $33\text{H}_2\text{O}$ und $17\text{H}_2\text{O}$. Es ist offenbar und wird durch die Beschreibung der Hydrate als „Kubooktaeder“ bestätigt, daß das 32- und 33-Hydrat — nach der neueren Formulierung das 28-Hydrat: $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ — identisch sind. Aber auch das 26-Hydrat — nach unserer Formulierung ein 22-Hydrat: $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ — kristallisiert nach Angabe seines Entdeckers PARMENTIER² in Kubooktaedern und hat denselben Schmelzpunkt 45° wie das wasserreichere Hydrat. Es scheint demnach ebenfalls mit dem ersten Hydrat identisch zu sein. Diese Annahme wird durch COPAUX³ bestätigt, der das 22-Hydrat nicht erhalten konnte; aus salpetersaurer Lösung konnte er das 17-Hydrat — nach unserer Formulierung: $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — gewinnen.

Die 12-Molybdänsäurekieselsäure wurde nach der DRECHSELschen Methode dargestellt und in tiefgelben schönen Oktaedern mit Würfelflächen erhalten. Die Analyse ergab, daß ein 28-Hydrat vorliegt.

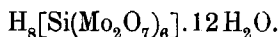


	Berechnet:	Gefunden:
SiO_2 :	2.54 %	2.64 2.60 %
MoO_3 :	73.07	72.81 72.69
H_2O :	24.40	24.72 24.73

Das Hydrat beginnt bei 47° zu schmelzen und gibt bei 55° eine homogene klare Schmelze.

Es gelang nun nicht dieses Hydrat in ein 22-Hydrat überzuführen. Das 28-Hydrat wurde bei 50° teilweise geschmolzen und der Rückstand von dem geschmolzenen Teile durch Zentrifugieren getrennt. Die Analyse des Rückstandes ergab, daß wieder das 28-Hydrat — etwas aber nur wenig verwittert — vorlag.

Aus Lösungen des 28-Hydrats in verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure kristallisierten kleine gelbe Tafeln aus. Dieselben wurden zentrifugiert und trotz eines geringen Salpetersäuregehaltes analysiert.



¹ GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM III 1, S. 1036.

² *Compt. rend.* 94 (1882), 213.

³ *Ann. chim. phys.* [8] 7 (1906), 118.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O:	13.89 %	13.95 %

Dieses Hydrat gibt sein Wasser ab ohne zu schmelzen. Es ist sicher identisch mit COPAUX' 13-Hydrat.

Die 12-Molybdänsäurekieselsäure bildet mithin ein 12- und 28-Hydrat; jedoch sicher kein 22-Hydrat.

Nach der vorliegenden Untersuchung existieren von den freien Heteropolysäuren des gesättigten Grenztypus mithin nur die folgenden Hydrate:

H ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	22 H ₂ O	19 H ₂ O
H ₈ [Si(W ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	22 H ₂ O	<u>20 H₂O</u>
H ₉ [B(W ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	<u>22 H₂O</u>	10 H ₂ O
H ₁₀ [H ₂ (W ₂ O ₇) ₆]	:	22 H ₂ O	15 od. 12 H ₂ O(?)
H ₇ [P(Mo ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	22 H ₂ O	12 H ₂ O(?)
H ₈ [Si(Mo ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O		12 H ₂ O

Die beiden umklammerten Hydrate gehören nicht zu denselben, Säuren wie die anderen Hydrate, sondern wahrscheinlich zu diesen isomeren Säuren. Die mit Fragezeichen versehenen Hydrate sind in ihrer Existenz und Zusammensetzung noch unsicher.

Die 28-Hydrate sind bei allen Säuren außer der 12-Wolframsäureaquosäure isolierbar; sie sind sämtlich isomorph. Ihr Existenzgebiete sind sehr verschieden: H₇[P(W₂O₇)₆].28 H₂O ist bei Zimmertemperatur metastabil und geht schon weit unter 0° in das 22-Hydrat über, während dieselbe Umwandlung bei H₈[Si(W₂O₇)₆].28 H₂O erst bei 28.5° bei H₇[P(Mo₂O₇)₆].28 H₂O erst über 90° eintritt.

Demgemäß zerfällt H₇[P(W₂O₇)₆].28 H₂O schon nach kürzester Zeit beim Stehen selbst in verschlossener Flasche; läßt man es jedoch aus Laugen kristallisieren, die nur 1—2% von H₇[P(Mo₂O₇)₆] enthalten, so erhält man ganz schwach gelblich gefärbte Molybdänsäurephosphorsäurehaltige Kristalle des 28-Hydrats, die unbegrenzt haltbar sind.

Die 22-Hydrate wurden bei der Wolframsäurephosphorsäure und Wolframsäurekieselsäure durch direkte Umwandlung oder durch Kristallisation aus salpetersauren Lösungen bei der Molybdänsäurephosphorsäure nur auf letzterem Wege erhalten. Wie schon COPAUX gezeigt hat, sind die 22-Hydrate: H₇[P(W₂O₇)₆].22 H₂O. H₈[Si(W₂O₇)₆].22 H₂O und H₁₀[H₂(W₂O₇)₆].22 H₂O isomorph und es erscheint sicher, daß das hier neu dargestellte Hydrat H₇[P(Mo₂O₇)₆].22 H₂O ebenfalls dieser isomorphen Reihe angehören wird. Das Hydrat H₉[B(W₂O₇)₆].

$22\text{H}_2\text{O}$ gehört nicht in diese Reihe; es ist, wie auch COPAUX gezeigt hat, nicht isomorph den analog zusammengesetzten Hydraten; es ist nicht aus dem 28-Hydrat darstellbar und in dasselbe überführbar. Man muß daher vorläufig annehmen, daß es ebenso wie das 20-Hydrat der Wolframsäurekieselsäure nach MARIIGNAC'S Darlegungen das Hydrat einer isomeren Wolframsäureborsäure ist.

Die wasserärmsten Hydrate der untersuchten Säuren zeigen in ihrer Zusammensetzung nicht dieselbe Analogie wie die 28- und 22-Hydrate. Sie sind aus konzentriert salpetersauren Lösungen der Säuren erhalten und enthielten, trotzdem sie möglichst sorgfältig zentrifugiert und getrocknet wurden, bisweilen etwas Salpetersäure. Es läßt sich daher in manchen Fällen nicht mit absoluter Bestimmtheit behaupten, ob die Hydrate die angegebene Zusammensetzung haben oder etwa 1 oder 2 Mol H_2O mehr oder weniger enthalten, zumal eine geringe Differenz im Wassergehalt der Säurehydrate in den analytischen Resultaten sehr wenig zum Ausdruck kommt. Ganz sicher gestellt sind die Formeln $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Diese wasserärmsten Hydrate geben das Wasser ab ohne zu schmelzen, während die 28- und 22-Hydrate ausgeprägte Schmelzpunkte besitzen.

Die Anwendung der WERNER-MIOLATISCHEN Anschauungen auf die Heteropolysäuren führt, wie diese Ergebnisse zeigen, zu einer wesentlichen Vereinfachung des vorher ziemlich verworrenen Tatsachenmaterials. Die Isomorphie der einzelnen Reihen findet in den Formeln einen klaren, verständlichen Ausdruck und es wird deutlich, daß zahlreiche Hydrate, die bisher in der Literatur als charakterisierte besondere Individua angeführt waren, nicht existieren oder mit anderen zusammenfallen.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 21. Juni 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 22 Juni 1912.
