

Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Oxalsäure und Amido- β -Naphthylmercaptan. Bei raschem Uebersättigen der Lösung der Schmelze mit concentrirter Salzsäure scheidet sich an der Oberfläche ein schwarzes Harz ab, welches das Mercaptan und bereits gebildetes Disulfid enthält. Durch Aether lässt sich das Mercaptan ausziehen; nach dem Verdunsten desselben bleibt ein gelbes Oel zurück, welches sich schnell zu Disulfid oxydirt. Letzteres gleicht in allen Eigenschaften dem der α -Reihe. Mercaptan und Disulfid sind nicht weiter untersucht worden.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen ist mir Hr. Stud. Fritz Förster in sehr dankenswerther Weise behülflich gewesen.

385. Fr. Kehrmann: Ueber Phosphorwolframsäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Jahre 1863 entdeckte Hr. Marignac¹⁾ die Eigenschaft gewisser löslichen Alkalisalze der Wolframsäure, besonders der sog. Parawolframate Laurent's, frisch gefälltes Kieselsäurehydrat aufzulösen, und dabei in die Salze eigenthümlicher hochmolecularer Verbindungen stark saurer Natur überzugehen, in die von Ihm ausführlich untersuchten Kieselwolframate. Etwas später fand Scheibler²⁾, dass auch die Orthophosphorsäure ähnliche Verbindungen zu liefern im Stande sei, und es gelang ihm in Verfolg dieser Entdeckung eine Reihe von krystallisirten Salzen darzustellen, unter diesen auch eine der gewöhnlichen Phosphormolybdänsäure analoge Phosphorwolframsäure, welche aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in farblosen Würfeln krystallisirt.

Nachdem einige andere weniger ausführliche Arbeiten über den gleichen Gegenstand erschienen waren, die im Ganzen wenig Neues brachten, nahm im Jahre 1877 W. Gibbs, Marignac's³⁾ und Scheibler's Versuche wieder auf und gelangte durch umfassende bis in die neueste Zeit fortgeführte Untersuchungen zu interessanten Resultaten, indem er zeigte, dass ausser Kieselsäure und Orthophosphorsäure noch eine ganze Reihe anderer anorganischer Säuren der Silicium- und Stickstoffgruppe, ferner Vanadinsäure, Platindioxyd mit Wolframsäure und Molybdänsäure derartige von Ihm sogenannte complexe anorganische Säuren zu bilden vermögen. Klein⁴⁾ entdeckte und untersuchte die

¹⁾ Compt. rend. 55, 888. — Ann. Chem. Pharm. 125, 362.

²⁾ Diese Berichte V, 801.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 3, 14; 3, 402; 2, 217; 2, 281 und weitere Publicationen im gleichen Journal.

⁴⁾ Compt. rend. 91, 415, 474, 495; 93, 492 und Bull. soc. chim. II, 33, 466; 34, 23; 36, 547; 37, 202 u. s. w.

Borwolframate und Lecarme¹⁾ die Verbindungen der Wolframsäure mit der Titansäure.

Was nun insbesondere die Verbindungen der Orthophosphorsäure mit der Wolframsäure betrifft, so setzen dieselben, wie Gibbs ausführt, und ich in vollem Maasse bestätigen kann, der experimentellen Forschung bedeutende Schwierigkeiten entgegen, bedingt einerseits durch ihre zum Theil grosse Unbeständigkeit und die Leichtigkeit sich zu zersetzen und in einander überzugehen, andererseits durch ihre complicirte Zusammensetzung, so dass es schwer fällt die erlangten analytischen Resultate zur Aufstellung und Begründung vorerst nur empirischer Molecularformeln zu verwerthen. Es findet dieses seine Bestätigung in der Thatsache, dass verschiedene Forscher, die sich weniger eingehend mit diesen Verbindungen beschäftigt haben, verschiedene und theilweise nicht mit einander in Einklang zu bringende Resultate erhalten haben.

Da andererseits gerade diese Körperklasse sich durch eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit in Zusammensetzung und Eigenschaften auszuzeichnen scheint, hielt ich bereits vor einigen Jahren den Versuch nicht für unwesentlich, durch eingehende Untersuchung derselben womöglich etwas mehr Klarheit in die Beziehungen dieser Körper zu einander zu bringen. Der Umstand, dass ich erst jetzt mit der Publication der erlangten Resultate beginne, hat seinen Grund besonders in den oben auseinandergesetzten Schwierigkeiten, die der Untersuchung entgegenstehen.

Zunächst möchte ich einige Verbindungen beschreiben, über welche sich bisher keine Angaben in der Literatur finden, die also bisher nicht beobachtet zu sein scheinen.

Versetzt man eine kalte concentrirte wässrige Lösung von einer Molekel Dinatriumwolframat mit wenigstens 4 Molekeln wässriger Phosphorsäure, so erhält man eine klare farblose Flüssigkeit. Wird dieselbe zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich bald gelb, welche Farbe bei Gegenwart von Spuren reducirend wirkenden Staubes ins Grünliche spielt. Dampft man nun nach etwa 2stündigem Kochen ein, bis eine Krystallhaut erscheint, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung ein grünlichgelb gefärbtes Natriumsalz in blättrigen Krystallen ab. Dieses ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge der Natriumsalze von mindestens 3 verschiedenen Phosphorwolframsäuren, von denen die im Folgenden mit A und B bezeichneten in beträchtlicher Menge, das mit C bezeichnete in sehr kleiner Menge sich gebildet haben. Dieselben können vermitteltst ihrer Kaliumsalze auf die Art leicht und sicher getrennt werden, dass man die Lösung der Natriumsalze mit gepulvertem Chlorkalium sättigt und dieses Verfahren mit dem quantitativ ausfallenden Gemenge der Kaliumsalze mehrmals wieder-

¹⁾ Lecarme, Bull. soc. chim. II. 36, 17.

holt, um dasselbe von dem anhängenden Phosphat vollständig zu trennen. Die abgepresste Salzmasse, in der gerade hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst und mit noch ebensoviel heissen Wassers vermischt, scheidet beim Erkalten zunächst das Salz C in kleinen gelblich weissen Nadelchen aus. Die davon getrennte Mutterlauge säuert man mit etwas Salpetersäure deutlich an, fügt ein paar Tropfen Brom hinzu, wodurch die grüne Farbe in rein gelb überschlägt, fällt neuerdings mit Chlorkalium und krystallisirt aus der hinreichenden Menge kochenden Wassers um.

Beim Erkalten scheiden sich zunächst kurz prismatische, wahrscheinlich asymmetrische rein citronengelbe Krystalle des Salzes A aus, hierauf eine eigenthümliche Doppelverbindung desselben mit B in grossen heller gefärbten Prismen von hexagonalem Habitus, anscheinend Combination aus Grundpyramide mit Grundprisma. Ueberlässt man nun die Lösung sich selbst, so verschwinden Letztere allmählich wieder, indem die Krystalle von A wachsen, B bleibt bis zuletzt in Lösung und krystallisirt schliesslich aus der von A abgegossenen Mutterlauge in grossen kaum gelb gefärbten Krystallen vom Aussehen monokliner Octaëder.

Zu wesentlich gleichem Resultat mit etwas besserer Ausbeute an A und geringer an B gelangt man bei der Anwendung stark überschüssiger Phosphorsäure; dagegen kann B allein entstehen, wenn man weniger als 4 Moleküle Phosphorsäure einwirken lässt.

Man kann nun leicht A aus B darstellen, wenn man seine kochende Lösung vorsichtig bis zum beginnenden Verschwinden der gelben Farbe mit Kaliumcarbonat versetzt, nun mit Salpetersäure stark ansäuert, und das Filtrat mit Chlorkalium fällt. Der Niederschlag besteht nur aus A. Worauf diese Umwandlung beruht, soll gelegentlich der näheren Untersuchung von B und C mitgetheilt werden, während im Folgenden die Resultate der Untersuchung der dem Salze A zu Grunde liegenden Säure kurz angegeben werden sollen.

α -Phosphorluteowolframsäure, $H_5PW_8O_{29} + \text{aqu.}$

Diese Säure konnte bisher nur aus ihrem neutralen fast unlöslichen Silbersalze in wässriger Lösung erhalten werden. Zersetzt man das weiter unten beschriebene neutrale Silbersalz $Ag_5PW_8O_{29}$ in der Kälte mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure, so scheidet sich Chlorsilber ab und man erhält eine farblose stark sauer reagirende Lösung der Säure. Schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Eindampfen in der Wärme scheidet sie 1 Molekül Wasser ab, ihre Lösung färbt sich gelb und erstarrt nach hinreichender Concentration zu einer ebenfalls gelben Krystallmasse einer Anhydrosäure, die im Gegensatz zu ihrer Stammsubstanz nur mehr dreibasisch ist. Diese Umwandlung geht quantitativ vor sich, indem weder Phosphorsäure noch Wolframsäure abgespalten werden.

Eine relative Bestimmung der Phosphorsäure und Wolframsäure in der aus dem Silbersalz erhaltenen farblosen Lösung der fünfbasischen Säure ergab:

	Gefunden	
	I.	II.
WO ₃	1.1770	1.3310 g
P ₂ O ₅	0.0451	0.0500 »

Aus I berechnet sich $H_3PO_4 : WO_3 = 1 : 7.985$; aus II berechnet sich $1 : 8.145$. Mittel = $1 : 8.075$ also gleich $1 : 8$.

α -Anhydroposphorluteowolframsäure, $H_3PW_8O_{28} + 16H_2O$.

Diese Säure ist die dem gelben Kaliumsalze zu Grunde liegende Säure und kann aus diesem mittelst Kieselflussäure, aus ihrem Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure, aus der hydratischen Säure durch Eindampfen, und endlich aus ihrem Ammoniumsalze durch Einkochen mit Königswasser leicht erhalten werden. Sie krystallisirt aus ihrer concentrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in prachtvollen grossen, an trockner Luft beständigen hellcitronengelben sechsseitigen anscheinend hexagonalen oder orthorhombischen Tafeln. Dieselben schmelzen bereits bei Handwärme in ihrem Krystallwasser und lösen sich in weniger als $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes Wasser auf.

Durch Sättigen ihrer Lösung mit den Carbonaten oder Hydroxyden der Erdalkalimetalle und Schwermetalle entstehen ihre mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes sämmtlich leicht löslichen, und bei Farblosigkeit der Basis gelb gefärbten dreibasischen Salze von der Formel $M_3PW_8O_{28}$. Denselben wird im Allgemeinen durch starke Mineralsäuren keine Basis entzogen; so krystallisiren z. B. das Kalium- und Silbersalz unverändert aus starker Salpetersäure. Die Säure, wie ihre Salze zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Die lufttrockenen Krystalle der Säure ergaben:

Berechnet für die Formel: $H_3PW_8O_{28} + 16H_2O$.

	Berechnet	Gefunden) Mittel von 2 Bestimmungen.
WO ₃	82.78	83.10 pCt.	
PO ₅	3.17	3.30 »	
H ₂ O	14.05	13.94 »	
	100.00	100.34 pCt.	

Das Kaliumsalz $K_3PW_8O_{28} + 20$ oder $21H_2O$ krystallisirt in grossen prachtvoll ausgebildeten, wahrscheinlich triklinen, kurzprismatischen Formen, ebenso das damit isomorphe Ammoniumsalz. In beiden Verbindungen wurde das Verhältniss der Phosphorsäure zur Wolframsäure bestimmt.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
WO ₃	1.6205	1.328	2.209 g
Mg ₂ P ₂ O ₇	0.0970	0.080	0.1340 »

No. I und II sind von Kaliumsalz, No. III ist vom Ammoniumsalz; hieraus berechnet sich

$$\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 15.93 : 1 \text{ aus I. } \left\{ \begin{array}{l} \text{Im Mittel:} \\ 15.88 : 1 \rightarrow \text{II. } \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{PO}_4 \\ \text{WO}_3 \end{array} \right. = \frac{1}{7.93} = \frac{1}{8} \\ 15.77 : 1 \rightarrow \text{III.} \end{array} \right.$$

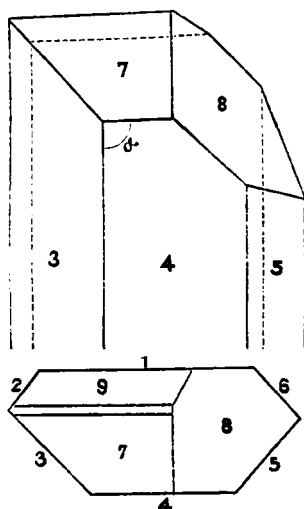
also wiederum genau dasselbe Verhältniss, wie in der hydratischen Säure. Das Baryumsalz, $\text{Ba}_3(\text{PW}_8\text{O}_{28})_2 + x \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in ziemlich schwerlöslichen zu Gruppen vereinigten oder kugelige Aggregate bildenden Täfelchen, welche luftbeständig sind, während das Kalium- und Ammoniumsalz leicht verwittert.

Das Baryum-Ammoniumsalz, $\text{BaNH}_4 \cdot \text{PW}_8\text{O}_{28} + x \cdot \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum in ähnlichen Formen.

Das Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_8\text{O}_{28} + 20\text{H}_2\text{O}$? kann leicht aus dem Kalium- oder Natriumsalz durch wiederholtes Fällen mit Salmiak erhalten werden. Es bildet gut ausgebildete messbare, wahrscheinlich asymmetrische Prismen, welche gewöhnlich die beigezeichnete Form zeigen. Behufs besserer Charakterisirung und zur Erleichterung event. Vergleichen wurde eine Messung der Kantenwinkel vorgenommen, welche jedoch keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen soll. Von der Bestimmung des Axenverhältnisses wurde abgesehen.

Es wurden folgende Winkel gemessen:

Ammonsalz der Anhydrophosphorluteowolframsäure.



$$2 : 3 = 5 : 6 = 107^\circ 10'$$

$$1 : 2 = 4 : 5 = 122^\circ 50'$$

$$1 : 6 = 4 : 3 = 130^\circ 0'$$

$$1 : 9 = \text{circa } 121^\circ 0'$$

$$9 : 7 = \text{» } 121^\circ 20'$$

$$7 : 4 = \text{» } 117^\circ 40'$$

$$7 : 8 = 121^\circ 20'$$

$$4 : 8 = 102^\circ 0'$$

$$8 : 1 = 78^\circ 0'$$

Flächenwinkel: $\alpha = \text{circa } 96^\circ$

Das Silbersalz bildet kleine anscheinend mit dem Kaliumsalze isomorphe Prismen von citronengelber Farbe von der Formel: $\text{Ag}_3\text{PW}_8\text{O}_{29} + 20\text{H}_2\text{O}$. In demselben wurde das Silberoxyd relativ zur Wolframsäure bestimmt und dadurch die Basicität der Säure festgestellt.

	Gefunden	
	I.	II.
WO_3	0.9740	1.4055 g
AgCl	0.2230	0.3240 »

Aus I berechnet sich 3 Ag : 8.11 WO_3 ; aus II 3 Ag : 8.054 WO_3 .
Mittel = 3 Ag : 8.082 abgerundet 3 : 8.00.

Salze der Hydrosäure.

Löst man das gelbe Kaliumsalz in kochendem Wasser auf und versetzt die gelbe Lösung tropfenweise mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Monokaliumcarbonat, so verschwindet die gelbe Farbe allmählich und die Lösung wird farblos. Da durch das Hinzufügen eines Ueberschusses von Carbonat eine Spaltung des Moleküls eintritt, so unterbricht man dasselbe vor vollkommener Entfärbung. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich dann eine reichliche Menge rein weisser kleiner Krystalle ab, welche in kaltem Wasser sehr schwerlöslich sind, und sich aus kochendem leicht umkrystallisiren lassen.

Sie stellen das vollkommen gesättigte Kaliumsalz des Moleküls der Hydrosäure dar, welche sich von der gelben Anhydrosäure durch das Plus von 1 Molekel Hydratwasser unterscheidet, was durch die Analyse ihres neutralen Silbersalzes bewiesen wird.

Das Silbersalz, $\text{Ag}_3\text{PW}_8\text{O}_{29} + x\text{H}_2\text{O}$ fällt als feinpulveriger, gelblichweiser Niederschlag, durch Zufügen einer Lösung des Kaliumsalzes zu überschüssigem Silbernitrat. Die relative Bestimmung des Silbers zur Wolframsäure ergab:

	Gefunden	
	I.	II.
WO_3	1.1770	1.3310 g
AgCl	0.4640	0.5185 »

Aus I berechnet sich 5 Ag : 7.84 WO_3 ; aus II 5 Ag : 7.94 WO_3 .
Mittel = 7.89 : 5 oder abgerundet 8 : 5.

Das neutrale Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_5\text{P} \cdot \text{W}_8\text{O}_{29} + x\text{H}_2\text{O}$, bildet schwerlösliche, glänzende, farblose Täfelchen. Das neutrale Bleisalz ist ein unlöslicher, gelblichweisser Niederschlag, welcher mit überschüssigem Kaliumsulfat gekocht nur einen Theil des Bleies als Sulfat abscheidet; aus der filtrirten Lösung krystallisirt ein schwerlösliches Kaliumbleisalz, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt wurde, in hübschen Tafeln aus. Sehr interessant ist das Verhalten der neutralen Alkalisalze gegen kalte verdünnte Säuren. So löst sich das neutrale

Kaliumsalz in kalter verdünnter Salzsäure fast farblos auf und aus dieser Lösung fällt Chlorkalium ein Krystallpulver eines sauren Salzes der hydratischen Säure, welches sich bei dem Versuche es umzukrystallisiren, zersetzt in gleiche Moleküle des neutralen Salzes der hydratischen und des gelben Salzes der Anhydrosäure. Erstere wird durch Silbernitrat ausgefällt, Letztere nicht. Diese Zersetzung, welche in gleicher Weise bei allen neutralen Salzen der Hydrosäure beobachtet werden kann, zeigt, dass die Tendenz der beiden letzten Hydroxyle, sich zu anhydrisiren, ausserordentlich gross ist, sowie auch, dass dieselben ein von den übrigen dreien durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, welches in der in der folgenden Abhandlung aufgestellten Structurformel seinen Ausdruck findet.

Basel. Universitätslaboratorium.

386. Fr. Kehrmann: Ueber die Structur einiger complexen anorganischen Säuren und über eine analytische Methode zur Trennung der Phosphorsäure von der Wolframsäure.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Mai.)

Es ist möglich, durch die Annahme ganz bestimmter Structurformeln, welche im Folgenden entwickelt werden sollen, sowohl dem Verhalten der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Körper, sowie einiger bereits bekannten Verbindungen dieser Klasse schematischen Ausdruck zu geben.

Geht man von der a priori wahrscheinlichen Voraussetzung aus, dass die Phosphorwolframsäuren und Phosphormolybdänsäuren sich von der Orthophosphorsäure in der Art ableiten, dass die drei Hydroxylwasserstoffatome der Letztern durch den einwerthigen Rest — $\text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ oder auch durch die Reste von Polywolframsäuren z. B. der Diwolframsäure — $\text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ oder auch Metawolframsäure — $\text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ u. s. w. vertreten werden, so gelangt man zu Formeln, welche in vielen Fällen den That-sachen sehr gut genügen. So würde z. B. die gewöhnliche, gelbe, regulär krystallisirende Phosphormolybdänsäure als Derivat einerseits der Orthophosphorsäure, andererseits einer hypothetischen Tetramolybdänsäure erscheinen, also die Structurformel

$\text{O} : \text{P} : (\text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H})_3 = \text{H}_3\text{P} \cdot \text{M}_{12}\text{O}_{40}$
erhalten. Dies ist in der That die Formel, welche nach den bisherigen