

Löst man sie in heisser Natronlauge, so scheiden sich auch aus sehr verdünnter Lösung beim Erkalten centimeterlange, zarte Nadeln aus. Das Kaliumsalz, ebenso dargestellt, bildet seidenglänzende Blättchen, das Ammoniumsalz sehr feine, spinnwebartig verschlungene Nadeln. In heissem Barytwasser löst sich die Säure nur wenig. Aus dieser Lösung scheidet sich das Baryumsalz beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, glänzenden Nadeln ab.

## 120. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Die Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure.

(Eingegangen am 21. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Unsere Untersuchungen über die Salze der Ueberuransäure haben gezeigt, dass Metallhyperoxyde sich mit dieser Säure zu salzartigen Verbindungen vereinigen.

Auf Grund dieser Untersuchungen haben wir es für wahrscheinlich gehalten, dass die Fähigkeit zur Vereinigung mit Metallhyperoxyden keine ausschliessliche Eigenschaft der Ueberuransäure ist, sondern dass wahrscheinlich alle Hyperoxyde (oder die sogenannten »Uebersäuren«) analoge Verbindungen bilden können. Unsere Versuche in dieser Richtung haben positive Resultate gegeben, welche wir in dieser Notiz veröffentlichen wollen.

Unsere Studien haben wir mit den Salzen der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure begonnen.

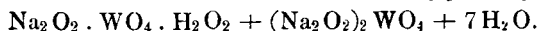
Da alle Verbindungen der Metallhyperoxyde mit Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure sehr unbeständig sind und sich rasch zersetzen, so erfordert die Herstellung derselben einige specielle Manipulationen, welche anzuführen uns rathsam erscheint; ferner sollen einige allgemeine Eigenschaften dieser Verbindungen mitgetheilt werden. Zur Herstellung der Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure nahmen wir als Ausgangsmaterial die Hyperwolframate und Hypermolybdate des Natriums und Kaliums, welche wir nach Péchard's<sup>1)</sup> Methode erhielten. Zu der bis  $-2^{\circ}$  abgekühlten Hyperwolframat- oder Hypermolybdat-Lösung setzten wir eine bestimmte Menge der abgekühlten Lösungen von Wasserstoffsperoxyd und der Base hinzu und bekamen nach Zusatz von bis  $-12^{\circ}$  abgekühltem Alkohol Niederschläge; diese Niederschläge wurden einige Zeit bei  $-12^{\circ}$  gelassen, darauf mit abgekühltem Alkohol und später mit Aether auf einem abgekühlten Trichter gewaschen. Danach wurden die Niederschläge auf eine poröse Thonplatte gebracht, und das luft-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 112, 1060.

trockne Salz der Analyse unterworfen. Alle diese Salze zersetzen sich bei der Einwirkung von Wasser unter mehr oder weniger energischer Sauerstoffentwicklung; deshalb sind wir bei der Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes so verfahren, dass wir eine abgewogene Quantität Salz in bis  $-6^{\circ}$  abgekühlte verdünnte Schwefelsäure brachten, mit Chamäleonlösung titrirten und sodann das Titrieren in der Wärme vollendeten. Bei der Einwirkung einer Lösung von Jodkalium auf alle diese Salze wird Jod frei. Concentrirte Schwefelsäure ruft die Bildung von Ozon hervor, schwache Schwefelsäure die von Wasserstoffhyperoxyd.

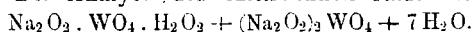
Wir gehen jetzt zur Beschreibung der erhaltenen Salze über.

Das überwolframsaure Natriumhyperoxyd,



Dieses Salz wurde bei der Einwirkung der abgekühlten Lösungen von Natronlauge (wobei auf  $\text{NaWO}_4$  3 Moleküle Natronlauge genommen wurden) und Wasserstoffsuperoxyd auf die abgekühlte Lösung von Natriumhyperwolframat  $\text{NaWO}_4$  erhalten. Die erhaltene gelbe Lösung wurde, wie es oben erklärt ist, mit Alkohol gefällt, wobei sich eine dichte gelbe Masse absetzt, welche sich beim Zerreiben unter Alkohol in ein gelbes Pulver verwandelt; nach dem Abwaschen, wie es oben beschrieben ist, wurde das Salz auf einer porösen Thonplatte abgepresst. Das Salz ist gelb, geht aber bei langem Stehen an der Luft in Weiss über. — Diese Veränderung der Farbe ist mit Verlust von Wasser und Sauerstoff begleitet. Bei dem Auflösen im Wasser bemerkt man energische Sauerstoffentwicklung; in wässriger Lösung des Salzes kann man Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, welches aus der Lösung durch Aether ausgezogen werden kann.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:



Ber.  $\text{Na}_2\text{O}$  20.9,  $\text{WO}_3$  52.13,  $\text{H}_2\text{O}_2$  22.92.

Gef. » 20.44, » 51.89, » 23.2.

Die Daten der Analyse und die Eigenschaften dieses Salzes deuten darauf, dass es eine Combination des sauren Salzes  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (wir nennen saures Salz das Salz von der Zusammensetzung:  $\text{R}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) mit dem neutralen  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{WO}_4$  ist; deshalb versuchten wir das neutrale, sowie das saure Salz einzeln zu erhalten.

Saures überwolframsaures Natriumhyperoxyd,



wurde bei der Einwirkung der abgekühlten Lösungen von Natronlauge (auf  $\text{NaWO}_4$  wurden  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Natronlauge genommen) und Wasserstoffsuperoxyd, von welchem 6-mal mehr zugegossen wurde, als berechnet war,

auf die abgekühlte Lösung von Natriumhyperwolframat erhalten; bei der Fällung der erhaltenen Lösung durch Alkohol entsteht eine klebrige gelbe Masse, welche beim Zerreiben unter Alkohol, nach Abwaschen mit Alkohol und Aether und nach dem Uebertragen auf eine poröse Thonplatte sich in ein gelbes Pulver verwandelt.

Dieses Salz ist sehr unbeständig und zersetzt sich bei der Einwirkung von Wasser, wobei Sauerstoff unter starkem Aufbrausen entwickelt wird; an der Luft zersetzt es sich langsam, ebenfalls unter Entwicklung von Sauerstoff. Beim Erwärmen zersetzt es sich unter schwachem Verpuffen. —

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

$\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	Ber.	$\text{Na}_2\text{O}$	17.22,	$\text{WO}_3$	64.44,	$\text{H}_2\text{O}_2$	28.33.
	Gef.	»	17.4,	»	63.7,	»	27.8.

Alle unsere Versuche, das neutrale Salz  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{WO}_4$  herzustellen, sind nicht gelungen.

#### Ueberwolframsaures Kaliumhyperoxyd, $\text{K}_2\text{O}_4 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Zur Herstellung dieses Salzes setzten wir zu der abgekühlten Lösung von  $\text{KWO}_4$  eine berechnete Menge (auf  $\text{KWO}_4 : 3 \text{ KOH}$ ) von Kalilauge und einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zu. Bei der Fällung durch Alkohol setzt sich ein blassgelber Niederschlag ab; beim Abtrocknen auf der Thonplatte verblasst das Salz, aber behält trotzdem einen rosagelben Schimmer. Beim Zerreiben explodirt dieses Salz. Es explodirt ebenfalls bei raschem Erwärmen bis  $80^\circ$ ; bei allmählicher Erwärmung zersetzt es sich langsam unter Sauerstoffentwicklung. Dieses Salz, ebenso wie das Natriumsalz, entwickelt Sauerstoff bei der Einwirkung von Wasser, aber weit weniger energisch; in der wässrigen Lösung ist freies Wasserstoffsuperoxyd enthalten; das Kaliumsalz ist überhaupt verhältnissmässig viel beständiger, als das Natriumsalz: so verliert es nicht an Gewicht, wenn es sogar 24 Stunden lang in der Kälte bei  $0^\circ$  über Schwefelsäure steht; bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

$\text{K}_2\text{O}_4 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber.	$\text{K}_2\text{O}$	23.1,	$\text{WO}_3$	56.83,	$\text{H}_2\text{O}_2$	33.31.
	Gef.	»	23.87,	»	56.4,	»	32.4, 32.39.

Folglich ist aus den angegebenen Eigenschaften des Salzes und den Daten der Analyse zu sehen, dass die Ueberwolframsäure sich nicht nur mit den Hyperoxyden des Typus  $\text{R}_2\text{O}_2$ , sondern auch mit solchen wie  $\text{K}_2\text{O}_4$  verbindet.

Um das neutrale Kaliumsalz der Ueberwolframsäure zu bekommen, haben wir einen Ueberschuss von Kalilauge genommen, aber auch unter solchen Bedingungen blieben unsere Bemühungen ohne Erfolg.

Beim Vergleiche der Salze der Ueberuransäure mit denen der Ueberwolframsäure können wir sehen, dass mit dem Abnehmen des Atomgewichtes des Elementes, welches die Uebersäure bildet, sich auch die Beständigkeit der Salze vermindert: während die Salze der Ueberuransäure bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind und bei der Einwirkung von Wasser keinen Sauerstoff entwickeln, zersetzen sich im Gegentheil die Salze der Ueberwolframsäure sehr rasch unter Entwicklung von Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser. — Der Einfluss des Atomgewichtes auf die Beständigkeit der Salze wird besonders an den Salzen der Uebermolybdänsäure bemerkbar.

Saures übermolybdänsaures Kaliumhyperoxyd,



wurde bei der Einwirkung einer berechneten Menge von Kalilauge (auf  $\text{KMoO}_4 : 3 \text{ KOH}$ ) und eines kleinen Ueberschusses an Wasserstoffsuperoxyd auf die abgekühlte Lösung von  $\text{KMoO}_4$  erhalten; beim Zusetzen von Aetzkali bildet sich eine rothe Lösung; beim Zugiessen von Alkohol zu dieser Lösung entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welcher rasch auf einem abgekühlten Trichter abgezogen und nach Abwaschen mit Alkohol und Aether auf eine abgekühlte poröse Thonplatte gelegt wurde. Das frischzubereitete lufttrockne Salz behält seine ziegelrothe Farbe nicht lange. Beim Verweilen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ändert das Salz seine Farbe und wird blassroth. Diese Veränderungen der Farbe werden von Verlust an Sauerstoff begleitet, wie es unsere Analysen zeigen.

Bei langem Verweilen an der Luft verliert das Salz weiter Sauerstoff und wird gelb. Beim Zerreiben explodirt dieses Salz gleich dem Kaliumsalze der Ueberwolframsäure; in einer compacten Masse zersetzt sich dieses Salz wegen Selbsterwärmung und explodirt ohne äussere Einwirkungen. Bei der Einwirkung von Wasser entwickelt es energisch Sauerstoff unter Aufbrausen.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

$\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . Ber.  $\text{K}_2\text{O}$  30.92,  $\text{MoO}_3$  47.36,  $\text{H}_2\text{O}_2$  33.55.

Gef. » 31.2, » 47.15, » 33.7.

Wir haben oben erwähnt, dass dieses Salz beim Verweilen an der Luft seine Farbe ändert, indem diese aus Dunkelroth in Blassroth übergeht; die Bestimmung der Menge von Wasserstoffsuperoxyd hat gezeigt, dass dieses Salz 21.2 pCt. Wasserstoffsuperoxyd enthält anstatt 33.7 pCt. Wasserstoffsuperoxyd, welches das dunkelrothe Salz charakterisirt.

Das übermolybdänsaure Natriumhyperoxyd setzt sich nach Zusatz von Alkohol zu der Lösung ab, welche durch die Wirkung von Aetznatron und Wasserstoffsuperoxyd auf  $\text{NaMoO}_4$

(auf  $\text{NaMoO}_4 - 3 \text{NaOH}$ ) entsteht; es hat das Aussehen eines gelben Oeles, welches sich schon bei  $-10^\circ$  zersetzt; deshalb konnte auch dieses Salz nicht analysirt werden.

Aus den angegebenen Eigenschaften der Salze ist zu ersehen, dass sie noch unbeständiger, als die Salze der Ueberwolframsäure sind; auf Grund dessen kann man vermuthen, dass das nächstfolgende Element dieser Gruppe mit geringerem Atomgewicht, nämlich das Chrom, sich als Ueberchromsäure mit den Kalium- und Natrium-Hyperoxyden nicht verbinden wird. — Ausserdem zeigen die Analysen, dass die Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure nicht nur Hyperoxyde der Zusammensetzung  $\text{W}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ , sondern auch Hyperoxyde vom Typus der Ueberuransäure, nämlich  $\text{WO}_4$  und  $\text{MoO}_4$ , bilden.

Odessa, Universität.

## 121. A. Hantzsch: Notizen über Diazocyanide und die Reaction von Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure.

(Eingegangen am 25. März.)

Die folgende kurze Mittheilung ist nur als Ergänzung meiner früheren Arbeiten über die betreffenden Diazokörper anzusehen.

Wie von O. W. Schultze<sup>1)</sup> gefunden und von K. Danziger<sup>2)</sup> bestätigt wurde, entstehen die labilen Syndiazocyanide primär durch Eintragen von Cyankalium in die stets schwach sauer zu haltende Diazoniumsalz-Lösung, und die stabilen Antidiazocyanide secundär durch Umlagerung der Syncyanide, während nach Gabriel<sup>3)</sup>, wie ich mit O. W. Schultze bestätigte, durch umgekehrtes Verfahren — Eintragen des Diazoniumsalzes in überschüssiges, also stets alkalisch reagirendes Cyankalium — die von uns als Diazoimidocyanide,  $\text{R.N:N.C(NH).CN}$ , erkannten Blausäure-Additionsproducte gebildet werden. Diese Regel wird indess manchmal modificirt und namentlich dann durchbrochen, wenn nicht alle drei möglichen Körper bestehen. So entsteht in der Pseudocumolreihe, in der nur ein einziges Product isolirt werden konnte, unter beiden Reactionsbedingungen stets nur ein und dasselbe, tiefrothe, nicht isomerisirbare Pseudocumoldiazocyanid,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N:N.CN}$ , vom Schmp.  $38-39^\circ$ , welches wegen seiner Labilität und enormen Kuppelungsfähigkeit wohl sicher der Synreihe zugehört. Dieses bereits von Danziger und mir beschriebene<sup>4)</sup>, aber wegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 666.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **30**, 2529.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **12**, 1637.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **30**, 2544.