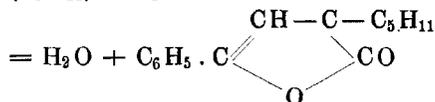


	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$
C	80.62	78.69 pCt.
H	8.72	7.87 »

Das der Hauptmenge nach im Destillationsproducte enthaltene Lacton ist aller Wahrscheinlichkeit nach γ -Phenyl- α -isoamylbutenyllacton



Phenacylisoamylelessigsäureäther wurde durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Farbloses, bei 260° siedendes Oel von angenehmem, fruchtähnlichem Geruche.

232. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar vom Verfasser.)

I. Die Wolframvanadate.

Die auf meine Veranlassung unternommene Untersuchung von A. Rosenheim: »Ueber Vanadinwolframsäure«¹⁾ war von dem Gesichtspunkte aus angestellt worden, dadurch etwas Klarheit in dem verwickelten Gebiet der zahlreichen sogen. complexen anorganischen Verbindungen zu schaffen, dass man nicht, wie bisher in den meisten einschlägigen Untersuchungen, den Schwerpunkt auf die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen verlegt und event. durch Aufstellung mehr oder minder problematischer Constitutionsformeln sich ein Bild von dem Aufbau des Moleküls zu verschaffen versucht, sondern, dass man in erster Linie die bei der Bildung dieser Körper eintretenden Umsetzungen einer Untersuchung zu unterziehen habe, um mit Hilfe der beiden Factoren: Bildungsweise und Zusammensetzung der Verbindungen, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung derselben zu gewinnen. —

Eine ziemlich allgemeine Methode der Darstellung der complexen Verbindungen ist die Einwirkung einer Säure auf das Salz einer

¹⁾ Dissertation, Berlin 1888. Im Auszuge Ann. Chem. Pharm. 251, 197.

anderen Säure. So entstehen die Kieselwolframate Marignac's¹⁾ aus Kieselsäure, die Phosphorwolframate Scheibler's²⁾ aus Phosphorsäure und Wolframiaten, Bildungsweisen, die sich vollständig mit denen der sauren Salze vergleichen lassen, z. B. mit denen der sauren Wolframate (Parawolframate) und Metawolframate aus Salpetersäure oder Salzsäure und normalen oder sauren Wolframiaten.

Wie hier neben dem sauren Salze das Nitrat oder Chlorid der betreffenden Base entsteht, musste auch bei der Bildung complexer Salze, z. B. der Einwirkung von Kieselsäure auf normales wolframsaures Natron zunächst ein Silicat des Natriums und saures Wolframat entstehen und beide im weiteren Verlauf der Reaction entweder unter Bildung des complexen Salzes auf einander einwirken, oder es mussten ausser dem complexen Salze noch ein oder mehrere saure Salze gebildet werden.

Geht man nun bei derartigen Untersuchungen von zwei Säuren aus, die beide ausser normalen Salzen saure Salze zu bilden im Stande sind, lässt man z. B. Vanadinsäure einmal auf normale, dann auf saure, schliesslich auf metawolframsaure Salze einwirken, so muss man, wenn die obige Ueberlegung richtig ist, zu ganz verschiedenen Endproducten gelangen, denn die sich bildenden Zwischenproducte müssen ja verschiedene sein, und weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage müssen dadurch gewonnen werden, dass man die so erhaltenen Resultate mit denen vergleicht, die erhalten werden, wenn man umgekehrt verfährt, d. h. auf normale oder saure Vanadate Wolframsäure einwirken lässt.

Diese Methode der Untersuchung wird sich zwar überall, aber am leichtesten dann anwenden lassen, wenn die beiden Säuren unlöslich, die Salze derselben jedoch löslich und die verschiedenen Sättigungsstufen derselben gut untersucht sind, was bei dem angeführten Beispiel zutrifft.

Rosenheim hat nun die Einwirkung des Vanadinsäurehydrats auf Parawolframate³⁾ (Verhältniss von Base zu Säure wie 5:12) untersucht, hat aber hierbei nur die Natur des einen der entstehenden Producte mit Sicherheit feststellen können.

Einwirkung von Vanadinsäure auf parawolframsaures Natron.

Beim Kochen der Lösungen des parawolframsauren Natrons, Kalis oder Ammons mit durch Fällen von normalem Ammonvanadat mittels Salpetersäure erhaltenem Hydrat löst sich dieses unter Gelb-

¹⁾ Ann. chim. phys., IV. Serie, III, 1.

²⁾ Diese Berichte V, 801.

³⁾ Paratungstate Marignac's und Laurent's; es wird hier der obigen Formel vor der mit dem Verhältniss 3:7 der Vorzug gegeben.

färbung der Lösung bis zu einem bestimmten Punkte auf, und es können dann durch Verdunsten z. Th. ausgezeichnet gut krystallisirte gelbrothe Salze, denen von Rosenheim die allgemeine Formel $8R_2O, 16WO_3, 4V_2O_5, xH_2O$ ($x = 57, 33$ und 13), oder $8R_2O, 16WO_3, 4V_2O_5, 9H_2O + (x-9)aq$ gegeben wurde, erhalten werden.

Ausser diesen Verbindungen wurde stets das Auftreten eines in der Mutterlauge verbleibenden tiefgranatroth gefärbten Productes beobachtet, welches jedoch nur in so kleinen Mengen erhalten wurde, dass sich dessen Analyse nicht ermöglichen liess — und doch muss es nach dem Vorausgeschickten darauf ankommen, die Beschaffenheit dieses Productes zu ermitteln. Braucht man doch nur die Formel des angewendeten Salzes mit der von Rosenheim aufgestellten zu vergleichen — in dem Parawolframat ist das Verhältniss von Base zu Wolframsäure wie $1:2,4$, in dem Rosenheim'schen Salz wie $1:2$ —, um zu erkennen, dass ausser diesem sich noch ein anderes Salz oder deren mehrere gebildet haben mussten.

Um dasselbe zu erhalten, wurde der von Rosenheim befolgte Weg der Darstellung eingeschlagen, nur wurde an Stelle des schwer in genügender Menge und frei von verunreinigenden Salzen zu erhaltenden Hydrats der Vanadinsäure das Anhydrid derselben angewendet, welches sich ebenfalls leicht beim Kochen umsetzt, ein Verhalten, welches die Darstellung grösserer Mengen des Salzes wesentlich erleichtert, uns damals aber leider noch unbekannt war.

Die Säure darf zu diesem Zweck nicht geschmolzen und muss völlig frei von niederen Oxyden, die sich auch mit Wolframiaten umsetzen würden ¹⁾, sein. Man erhält sie durch Abrösten des Ammonivanadats in einem Muffelofen unter Luftzutritt, bis das durch niedere Oxyde anfänglich schwarz gefärbte Product — eine Folge der reduci- renden Einwirkung des Ammoniaks auf die Vanadinsäure — zimmitbraun gefärbt ist, darauf folgendes mehrmals wiederholtes Durcharbeiten des Pulvers mit concentrirter reiner Salpetersäure und abermaliges Abrösten, bis eine grössere Menge des erhaltenen Körpers bei längerem Stehen mit Ammoniak unter Luftabschluss eine farblose Lösung giebt: niedere Oxyde würden zunächst als schwarzes Pulver zurückbleiben, schliesslich die Lösung schmutzig grün färben ²⁾.

Die Einwirkung des so dargestellten Anhydrids auf das Parawolframat verläuft genau so, wie dies von Rosenheim angegeben wurde: Es tritt beim ersten Zusatz von Vanadinsäure Gelbfärbung der Lösung ein, und aus der schliesslich tief orangeroth gefärbten

¹⁾ Die Reindarstellung des Natriumparawolframiats s. bei Rosenheim, S. 209.

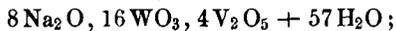
²⁾ S. darüber Gibbs', Ann. Chem. Journ. VII, 220 (Phospho-vanadico-vanadates).

Lösung scheiden sich, nachdem die überschüssige Säure durch Filtration getrennt worden ist, in verschiedenen Anschüssen zuerst orangerothe, dann etwas dunkler gefärbte Krystalle aus, welche letzteren jedoch beim Umkrystallisiren ebenfalls die helle Farbe der ersten Anschüsse annehmen. Die syrupöse, schmierige Mutterlauge ist tiefroth, fast schwarz gefärbt, nimmt beim Verdünnen einen rothbraunen Ton an und giebt nur undeutlich krystallisirte Massen, die nicht gehörig gereinigt werden können.

Rosenheim findet für sein Natronsalz die Zusammensetzung



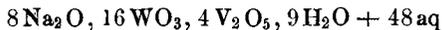
die er dem $\frac{1}{4}$ Molekül Wasser zu Liebe schreibt:



	Berechnet	Gefunden			Mittel
8Na ₂ O	8.32	8.07	8.24	—	8.16
16WO ₃	62.24	—	—	—	61.84
4V ₂ O ₅	12.23	74.47	74.40	73.90	—
57H ₂ O	17.21	—	12.10	12.39	12.13
	<hr/>				<hr/>
	100.00				99.53

} 74.05

Von diesen 57 aq entweichen 48 beim Erhitzen bis auf 120°, der Rest erst allmählich bis auf 300°, was zur Annahme von $2\frac{1}{4}$ bzw. 9 Molekülen Constitutionswasser führt, also als Formel



ergiebt.

Die grösseren Mengen des von mir gewonnenen Materials, die ein wiederholtes Umkrystallisiren ermöglichen, und die Anwendung der von mir angegebenen Methode der Analyse ²⁾ gestatteten, absolut zuverlässige Resultate zu erhalten, und ergaben Werthe, die besser für die Formel



stimmen.

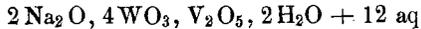
	Berechnet		Gefunden			Rosenheim im Mittel
2Na ₂ O	124	8.34	8.38	8.35	8.41	8.16
4WO ₃	928	62.43	62.48	62.50	62.47	61.84
V ₂ O ₅	182.4	12.27	12.25	12.30	12.19	12.21
14H ₂ O	252	16.95	17.00	17.04	16.98	17.32
	<hr/>				<hr/>	
	1486.4	99.99	100.11	100.19	100.05	99.53

Auch bei einem Vergleich der von Rosenheim gefundenen Werthe mit denen, die der zweiten Formel entsprechen, ist ersicht-

¹⁾ Sämmtliche WO₃-Bestimmungen aus der Differenz.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 353.

lich, dass dieselben sich derselben nähern. Seine Krystalle haben zweifelsohne mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten — sie verwitterten oberflächlich sehr schnell an der Luft und verloren ihren Glanz, was bei den meinigen nicht eintritt — und unter Zugrundelegung seiner Constitutionswasserbestimmung, die bestätigt werden konnte, würde die Formel sich wesentlich zu



vereinfachen. Zerlegt man sich dieselbe in $\text{Na}_2\text{O}, 4 \text{WO}_3 + \text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$, so könnte man somit das erhaltene Product als Doppelsalz von Natriummetawolframat oder -tetrawolframat und normalem Vanadat ansehen, eine Ausnahme, die jedoch, wie weiter unten erläutert werden wird, total unzulässig ist. —

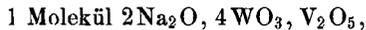
Um die Natur des zweiten bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf das Parawolframat entstehenden Productes festzustellen, blieben zwei Wege offen: Entweder man arbeitet mit gewogenen Mengen des Salzes und der Säuren und ermittelt so den quantitativen Verlauf der Reaction und durch Vergleich mit der Zusammensetzung des Rosenheim'schen Salzes die Natur des in der Mutterlauge verbleibenden Körpers, oder man stellt direct das Verhältniss von $\text{Na}_2\text{O} : \text{WO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ in der Mutterlauge fest.

Es wurde zunächst der erstere Weg eingeschlagen: In eine gewogene Menge Natriumparawolframat, in Wasser gelöst, wurde allmählich eine gewogene Menge Vanadinsäure eingetragen, bis ein geringer Rest ungelöst blieb, derselbe abfiltrirt, ausgewaschen und von der angewendeten Totalmenge abgezogen.

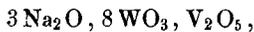
So ergab sich, dass auf 1 Molekül Parawolframat genau 2 Moleküle Vanadinsäure verbraucht werden. In der Lösung sind also enthalten:



d. h. entweder



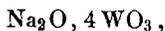
und in der Mutterlauge ein zweites Salz von der Zusammensetzung



oder — und damit stimmt die quantitativ ermittelte Ausbeute an Rosenheim's Salz annähernd überein — es krystallisiren 2 Moleküle desselben aus =



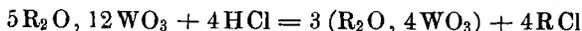
und in der Mutterlauge bleibt



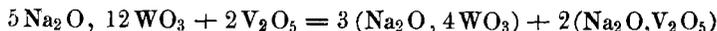
d. h. Natriummetawolframat.

Somit würde, wie Eingangs erwähnt, die Einwirkung der Vanadinsäure auf Parawolframat genau so verlaufen wie z. B. die von Salzsäure auf dasselbe.

Wie in letzterem Fall entsteht nach der Gleichung



Metawolframat und Chlorid, bildet sich in ersterem aus



Metawolframat und Vanadat, aber 2 Moleküle des entstehenden Metawolframiats vereinigten sich mit 2 Molekülen Vanadat zu 2 Molekülen des Salzes

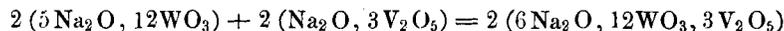


welches demgemäss kein sogen. complexes Salz einer »Vanadinwolframsäure«, sondern ein Doppelsalz, metawolframvanadinsaures Natron wäre. —

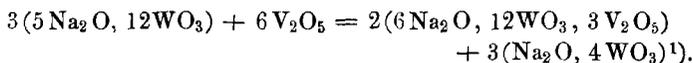
Aber auch eine andere Auslegung ist bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Mengen beider Körper möglich: Man kann sich vorstellen, dass zunächst aus 1 Molekül Parawolframat und 6 Molekülen Vanadinsäure entstehen nach der Gleichung



3 Moleküle Metawolframat und 2 Moleküle Natriumtrivanadat, und dass die letzteren sich nach der Gleichung



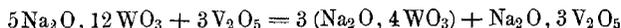
mit zwei weiteren Molekülen des Parasalzes zu 2 Molekülen eines Doppelsalzes von Natriumparawolframat und Natriumtrivanadat vereinigen würden, so dass das Endresultat ausgedrückt würde durch:



Welche von beiden Auffassungen die berechtigtere ist, muss sich an der Hand der Reactionen der Verbindung feststellen lassen und zwar dienen nun zur Beurtheilung der Zusammensetzung des Salzes die folgenden Punkte:

Die Metawolframate unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den übrigen wolframsauren Salzen, dass sie nicht durch Chlorwasserstoffsäure, Baryumchlorid und Silbernitrat unter Abscheidung von Wolframsäure, bezw. Baryum- oder Silberwolframat zersetzt werden, dass sie ferner beim Glühen schwer schmelzen und sich in, nur bei lange Zeit fortgesetztem Kochen mit Wasser unter Zersetzung

¹⁾ Es ist selbstverständlich, dass die Gleichung



nur das schliesslich eingetretene Endresultat der gegenseitigen Zersetzung darstellen soll: Zuerst muss hier $Na_2V_2O_5$ entstehen, welches sich mit dem weniger basischen Wolframat umsetzt u. s. f., bis schliesslich beide durch obige Gleichung bezeichneten Componenten gebildet sind. Das Gleiche gilt von den anderen gegebenen Umsetzungen.

in Lösung gehendes Tetrawolframat umlagern¹⁾, während die parawolframsauren Alkalisalze sich beim Schmelzen in unlösliches Tetrawolframat und in einen beim Behandeln mit Wasser sofort in Lösung gehenden, durch Säuren fällbaren Antheil verwandeln. Die Metawolframate sind ungemein lösliche Verbindungen, während die Parawolframate gut krystallisiren, zum Theil sehr schwer löslich, wie das Kalium- und Ammoniumsals, sind.

Nun wird die vorliegende Verbindung durch Säuren sofort in der Kälte unter Abscheidung von fast sämtlicher Wolframsäure zerlegt, beim Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure fällt die Wolframsäure ebenso quantitativ aus, wie bei gleicher Behandlung wolframsaurer Salze — allerdings ist sie in diesem Falle durch Vanadinsäure verunreinigt: auch Vanadate zersetzen sich ja mit Säuren unter Abscheidung derselben.

Schmilzt man die Verbindung und laugt den Rückstand, eine tiefdunkelrothe Schmelze, mit Wasser aus, so bildet sich eine intensiv gelbroth gefärbte Lösung und ein durch Vanadinsäure verunreinigter Rückstand von Tetrawolframat.

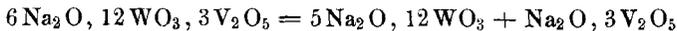
Erstere enthält Wolframsäure und wird durch Säuren, Baryumchlorid und Silbernitrat zersetzt, letzterer ist zuerst so gut wie unlöslich in Wasser und zersetzt sich erst bei anhaltendem Kochen.

Die den parawolframsauren Salzen charakteristischen Reactionen werden also erhalten, dagegen bleibt eine andere aus: die wässrige Lösung der Verbindung wird nicht durch Baryumchlorid und Silbernitrat gefällt, sondern giebt mit Lösungen des ersteren beim Verdampfen das entsprechende Barytsalz, mit Silbernitrat, wenn verdünnt, zuerst keine Fällung, sondern eine röthlich gefärbte Lösung und nach einiger Zeit eine prachtvoll purpurrothe krystallisirte Verbindung des entsprechenden Silbersalzes, wenn concentrirt, sofort einen rothen krystallisirten Niederschlag desselben Salzes. Spricht also das zuerst angeführte Verhalten gegen Säuren und beim Schmelzen dafür, dass in dem Körper Natriumparawolframat vorhanden ist, welche Annahme noch dadurch unterstützt wird, dass das Silbersalz schwer löslich ist, so spricht die Löslichkeit des Barytsalzes dagegen. Dagegen spricht ferner der Umstand, dass Natriumtrivanadat ein so gut wie unlösliches, normales Natriumvanadat dagegen ein ungemein lösliches Salz ist und die Unmöglichkeit, das Salz durch Kochen mit Wolframsäure in Metawolframat zu verwandeln.

¹⁾ Vergl. Dissertation des Verfassers: Ueber die Constitution der Metawolframsäure und ihrer Salze, Berlin 1881.

G. v. Knorre, Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen. Journ. für prakt. Chem. 27, 49—98.

Nun besitzen jedoch Doppelsalze so oft von denen ihrer Componenten abweichende Eigenschaften — es sei nur daran erinnert, dass in den Doppelsalzen der Magnesia, z. B. im Ammonium-Magnesiumsulfat, die Magnesia durch Ammoniak nicht fällbar ist, während dies beim Magnesiumsulfat z. Th. der Fall ist — und die Löslichkeit der Doppelsalze unterscheidet sich oft so wesentlich von der ihrer Componenten — Quecksilberchlorid ist schwer löslich, Quecksilberchloridchlorammonium leicht löslich, Bleihyposulfit ist vollständig unlöslich, die Doppelsalze desselben mit unterschwefligsauren Alkalien so löslich, dass sie nur schwer krystallisiren — dass das Ausbleiben der für die Parawolframate charakteristischen Reactionen — die Nichtfällbarkeit durch Baryumchlorid, die Leichtlöslichkeit der Verbindung gegenüber der Schwerlöslichkeit des Natriumtrivanadats und die Nichtzersetzbarkeit durch Wolframsäure — verschwindet gegenüber dem Ausbleiben aller für die Metawolframate charakteristischen Reactionen und somit die Auffassung des Salzes, die durch die Formel



ausgedrückt wird, ihre Berechtigung hat: Der Körper ist ein Doppelsalz von Natriumparawolframat und Natriumtrivanadat.

Die Richtigkeit dieser Auffassung kann noch eine weitere Bestätigung erhalten in der

Synthese der Verbindung aus ihren Componenten.

Ist das Salz eine Doppelverbindung von Natriumparawolframat und Natriumtrivanadat, so muss es sich, wenn man beide Componenten in molecularen Mengen zusammenbringt, darstellen lassen; ist es ein Doppelsalz von Natriummetawolframat und normalem Vanadat, so muss es aus molecularen Mengen dieser erhalten werden.

Synthese des Rosenheim'schen Salzes aus Natriumparawolframat und Natriumtrivanadat.

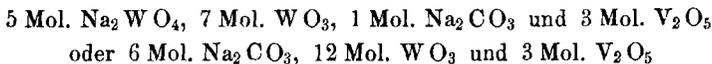
Das Natriumtrivanadat kann als schwer lösliches, gelbes, wasserfreies Pulver ähnlich dem von Rammelsberg¹⁾ und Norblad²⁾ beschriebenen Kali- und Ammoniumsalz aus einem grossen Ueberschuss von Essigsäure und normalem Natriumvanadat erhalten werden. Kocht man 1 Molekül des so erhaltenen Productes mit 1 Molekül Natriumparawolframat, so geht das erstere alsbald vollständig in

¹⁾ C. Rammelsberg, Beiträge zur Kenntniss der vanadinsauren und phosphorsauren Salze. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, 1883, 3.

²⁾ Norblad, Bidrag till kändedom om Vanadiums Amfidsalter, Upsala, Universitets Årsskrift, 1873.

Lösung, und aus der gelbgefärbten Lauge krystallisirt einzig und allein bis zum letzten Tropfen der Mutterlauge das **Rosenheim'sche Salz**. Man hat aber nicht nöthig, das schwer in grösseren Quantitäten und frei von sich gleichzeitig ausscheidender Vanadinsäure zu erhaltende Trivanadat rein darzustellen: Lässt man 1 Molekül Natriumparawolframat, 1 Molekül Natriumcarbonat und 3 Moleküle Vanadinsäure in wässriger Lösung aufeinander einwirken, oder kocht man zunächst zwei der Componenten mit einander und fügt zur so erhaltenen Lösung — wenn Parawolframat und Carbonat zunächst angewendet wurden — oder zu dem Gemenge von Vanadinsäure mit saurem Natriumvanadat — wenn die anderen beiden gewählt wurden — die dritte Componente hinzu, so erhält man gleichfalls nur das **Rosenheim'sche Salz**.

Als fernere Synthese sei noch angeführt, dass sich dasselbe ohne Bildung von Nebenproducten auch darstellen lässt, wenn man



auf einander einwirken lässt ¹⁾.

Nachdem so gezeigt ist, dass sich das Doppelsalz direct aus den Componenten oder aus den Bestandtheilen derselben unter den verschiedensten Bedingungen darstellen lässt, bleibt nun übrig, die

Synthese des Rosenheim'schen Salzes aus Metawolframat und normalem Vanadat

zu versuchen.

Zunächst ist — und dieser Umstand sei erst an dieser Stelle nachgetragen — noch ein Punkt hervorzuheben, der gegen die Auffassung als Doppelsalz von obiger Zusammensetzung spricht: Metawolframate und normale Vanadate sind farblose Verbindungen, während die vorliegende Verbindung gelb gefärbt ist.

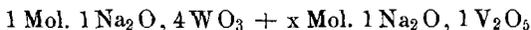
Bringt man moleculare Mengen beider Salze in wässriger Lösung zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst schwach gelblich, um bei anhaltendem Kochen intensiv roth, in der Farbe vollständig abweichend von der orangerothenen Lösung des **Rosenheim'schen Salzes** zu werden. Beim Verdampfen der Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure werden mehrere Salze erhalten: zunächst ein prächtig feuerroth gefärbtes neues Natronsalz, welches Vanadinsäure und Wolframsäure enthält, sodann ein in Nadeln krystallisirendes, in Folge anhaftender Mutterlauge äusserst schwach gelb gefärbtes Natronsalz, welches nur Wolframsäure enthält, ferner das **Rosenheim'sche**

¹⁾ Man muss hierbei Wolframsäurehydrat von bekanntem Wassergehalt anwenden, da sich geprühte Wolframsäure nicht oder unvollständig löst.

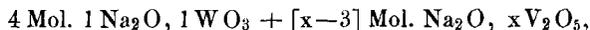
Salz und mehrere andere, später zu beschreibende, Producte. Der Vorgang bei der Einwirkung beider Salze ist also ein äusserst verwickelter.

Werfen wir zunächst einen Blick auf den Verlauf der Reaction, die beim Zusammenbringen beider Componenten eintreten muss! Die sich allmählich verstärkende Gelbfärbung der Lösung giebt einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung desselben: während normale Vanadate ungefärbt sind, haben die sauren Vanadate eine gelbe Farbe. Die beim Zusammenbringen beider Componenten eintretende Färbung ist bedingt durch Entstehung eines sauren Vanadats. Das Metawolframat (4fach saures Salz) entzieht dem normalen Vanadat Basis, es verwandelt sich selbst in ein weniger saures Wolframat und führt das Vanadat in ein saures Salz über, bis schliesslich derartige Producte entstanden sind, dass beide Salze nicht mehr auf einander einwirken, neben einander existiren können.

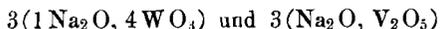
Fassen wir die in wässriger Lösung bis jetzt mit Sicherheit als existenzfähig erkannten Wolframate ins Auge, so sind dies das normale, das Parawolframat und das Metawolframat. Die Möglichkeit, dass das Metawolframat in normales übergeht, dass also z. B. aus



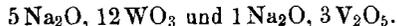
würden



ist ausgeschlossen, denn wie oben nachgewiesen wurde, dass saure Wolframate nicht neben normalen Vanadaten unzersetzt existiren können, so gilt dies auch für normale Wolframate neben sauren Vanadaten. Giebt man z. B. zur intensiv rothgelb gefärbten Lösung des Natriumsesquivanadats ($2 \text{ Na}_2\text{O}, 3 \text{ V}_2\text{O}_5$) eine Lösung von normalem Wolframat, so tritt sofort eine geringe, nach dem Kochen und Erkalten eine intensive Farbenänderung ein. Die Salze haben sich in weniger saures Vanadat und saureres Wolframat umgesetzt. Als einzige beständige Zwischenstufe bliebe vorläufig also nur das Natriumparawolframat übrig. Es würde also aus



gebildet werden:



Würde sich jedoch nur dieses eine Product bilden, so wäre die Möglichkeit, dass eine directe Vereinigung beider Componenten ohne gegenseitige Umsetzung und nur unter Gelbfärbung der Verbindung eintritt, immer noch offen, aber es entstehen, wie bereits erwähnt, ausser demselben noch eine ganze Reihe anderer Körper, unter denen sich das bisher nur auf trockenem Wege dargestellte Natriumdiwolframat ¹⁾ isoliren lässt, ein Beweis, dass die Reaction in dem ange-

¹⁾ S. v. Knorre, a. a. O.

deuteten Sinne — Uebergang in ein weniger saures Wolframat — verläuft. Auf die hierbei entstehenden Producte soll weiter unten eingegangen werden. —

Die Natur des ersten bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf Natriumparawolframat entstehenden Productes wäre somit festgestellt und wir haben uns nunmehr mit der

**Zusammensetzung des zweiten Salzes, welches bei der Darstellung
des Rosenheim'schen Salzes auftritt**

zu beschäftigen.

Nach dem quantitativen Verlauf der Reaction soll hierbei Natriummetawolframat entstehen. Dieses ist farblos, während die Mutterlauge dunkelroth gefärbt ist. Allerdings lässt sich aus derselben nicht sämtliches Rosenheim'sche Salz entfernen: Versetzt man die verdünnte Lösung mit Silbernitrat, so erhält man nach einiger Zeit neben geringen Mengen eines braungelben Niederschlages noch die charakteristischen Krystalle des Rosenheim'schen Salzes, aber die von diesem abgessene Lösung bleibt auch dann noch stets braunroth gefärbt und enthält noch beträchtliche Mengen von Vanadinsäure, neben durch Salpetersäure nicht fällbarer Wolframsäure, kann also nicht reines metawolframsaures Salz sein. Giebt man zur Lösung des zweiten Productes Chlorwasserstoffsäure, so erhält man nur eine geringe Wolframsäurefällung — aus dem vorhandenen Rosenheim'schen Salz entstanden —; filtrirt man dieselbe ab und kocht das Filtrat anhaltend, so scheiden sich beträchtliche Mengen Wolframsäure aus, ein Beweis, dass Natriummetawolframat in der Lösung vorhanden war, denn Metawolframate werden erst bei anhaltendem Kochen mit Säuren unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt. Kocht man die ursprüngliche Lösung des Natronsalzes mit einem Alkali, so entfärbt sie sich und wird beim Uebersättigen mit Säuren nun sofort gefällt, ein zweiter Beweis für die Anwesenheit des Metawolframiats, denn dieses wird durch Zuführung von Alkali in gewöhnliches, durch Säuren sofort fällbares Salz umgewandelt.

In der Mutterlauge ist also sicher Metawolframat vorhanden, wegen der enormen Löslichkeit des Natronsalzes ¹⁾ jedoch nicht als solches zu isoliren. Dies gelingt jedoch durch Ueberführung in das schwerer lösliche Barytsalz. Versetzt man die verdünnte Lösung des Rückstandes mit kalt gesättigter überschüssiger Baryumchloridlösung und lässt über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten, so erhält man aus der gelbrothen klaren Lösung zunächst geringe Mengen des Rosenheim'schen Barytsalzes, darauf in grösseren Mengen ein an-

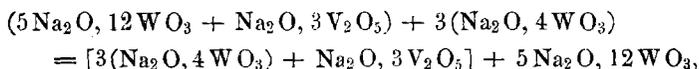
¹⁾ Die Lösung des reinen Salzes lässt sich bis zum Vol.-Gew. 2.8 eindampfen, ohne zu krystallisiren.

scheinend in Quadratoctaëdern krystallisirendes, dem Baryummetawolframat sehr ähnliches, jedoch prächtig rubinrothes Barytsalz, welches in wässriger Lösung durch Säuren erst nach längerem Kochen unter Abscheidung von Wolframsäure gefällt wird, mit Silbernitrat anfänglich keine Fällung, später eine flockige Trübung giebt, durch Alkalien unter Abscheidung eines weissen voluminösen Niederschlages — Baryumwolframat — zersetzt wird, also alle Reactionen des Baryummetawolframiats zeigt. Schliesslich bilden sich neben Flocken von Baryumparawolframat Krystalle von reinem Baryummetawolframat.

Die Rothfärbung der ersten Anschüsse ist jedoch nicht etwa durch eingeschlossene Verunreinigungen bedingt. Das Salz ist ein Doppelsalz von Baryummetawolframat und Baryumtrivanadat von der Zusammensetzung



In der Lösung muss also entweder das entsprechende Natronsalz ursprünglich vorhanden gewesen, d. h. ein Theil des bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf Natriumparawolframat entstehenden Rosenheim'schen Salzes durch das gleichzeitig gebildete Natriummetawolframat zersetzt worden sein,



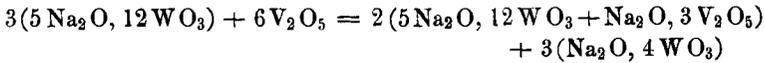
oder es ist reines Natriummetawolframat zugegen gewesen und erst bei der Umsetzung mit Baryumchlorid in Folge secundärer Zersetzungen das Barytsalz von obiger Zusammensetzung gebildet worden. Die erstere Annahme ist die richtige: Einmal spricht dafür die dunkelrothe Färbung der Mutterlauge und dann die folgenden Versuche: Versetzt man eine Lösung des Rosenheim'schen Salzes mit überschüssigem Natriummetawolframat, kocht anhaltend und verdunstet die Lösung, so erhält man etwas parawolframsaures Salz und eine dunkelrothe Mutterlauge, welche mit Baryumchlorid zuerst die rothen, dann ungefärbten Krystalle des reinen Metasalzes giebt und sich in allen übrigen Reactionen wie die bei der Darstellung des Salzes entstehende Mutterlauge verhält.

Auch der mögliche zweite, eingangs erwähnte Weg beweist die Anwesenheit von Metawolframat in der Mutterlauge: Analysirt man die verdünnte Lösung, so findet man das Verhältniss von $\text{Na}_2\text{O} : \text{WO}_3$ stets annähernd wie 1:3 und nicht wie 1:2, wie in dem Rosenheim'schen Salz.

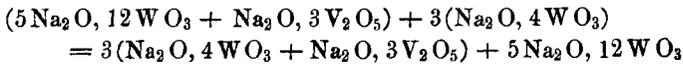
Eine Synthese der Natriumverbindung ist dadurch zu bewerkstelligen, dass man einen Ueberschuss von Natriummetawolframat mit einer, mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung von Natrium-

sesquivanadat eindampft. Es scheiden sich aus der syrupösen Lösung zuerst Natriumacetat, dann das rothe Metasalz ab. —

Die Reaction zwischen Natriumparawolframiat und Vanadinsäure verläuft demgemäss wie folgt: Nach der Gleichung



entsteht metawolframsaures Alkali und das Natriumparawolframtrivanadat, von dem jedoch ein geringer Theil beim Concentriren der Lösung in Folge secundärer Zersetzung unter Rückbildung des parawolframsauren Salzes durch das Metawolframiat in Natriummetawolframtrivanadat nach der Gleichung



übergeführt wird.

Die Bildung des Rosenheim'schen Salzes, seine Synthese und seine Reactionen berechtigen somit durchaus zu der Annahme, dass dasselbe ein Doppelsalz und nicht das Salz einer complexen Wolframvanadinsäure ist.

Auch das Studium der

Einwirkung von Vanadinsäure auf andere Parawolframiate

führt zu denselben Schlüssen.

Kaliumparawolframiat und Vanadinsäure.

Es liess sich von vornherein erwarten, dass hierbei das zweite Reactionsproduct isolirt werden könnte, da das Kaliummetawolframiat schwerer löslich ist, als das entsprechende Natronsalz.

Kocht man das äusserst schwer lösliche Kaliumparawolframiat mit Vanadinsäure — das erstere braucht zu diesem Zweck nur in Wasser suspendirt, nicht darin gelöst zu sein, was zur Anwendung sehr stark verdünnter Lösungen führen würde — so tritt alsbald vollständige Lösung unter immer stärker werdender Gelbfärbung ein.

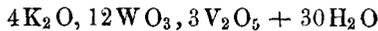
Es wurden hierbei wieder verbraucht auf 1 Molekül des Kaliumsalzes 2.03 Moleküle Vanadinsäure. Die verdünnte Lösung zeigt auch in diesem Falle die Reactionen eines Gemenges von Metawolframiat und Kaliumwolframtrivanadat. Sie giebt mit Silbernitrat auch nach längerem Stehen nur das charakteristische Rosenheim'sche Silber-salz ohne Ausscheidung eines flockigen Niederschlages.

Die über Schwefelsäure eingeengte Lösung färbt sich bald dunkler und giebt zunächst mehrere Anschüsse des Rosenheim'schen Kaliumsalzes, sodann mit Silbernitrat eine geringe Trübung und Krystalle, die wieder dunkler gefärbt sind als die ersteren, aber beim Umkry-

stallisiren unter Zurücklassung einer dunkelrothen Mutterlauge sich hellroth färben und die Zusammensetzung

$2\text{K}_2\text{O}, 4\text{WO}_3, \text{V}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ oder $6\text{K}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ haben.

Die bei weitem dunkler gefärbte Mutterlauge giebt mit Silbernitrat neben Rosenheim'schem Silbersalz eine starke flockige Fällung und lässt bereits bei mässiger Concentration eine grössere Menge des octaëdrischen Kaliumsalzes sich ausscheiden, dessen Analyse zu der dem Natriumsalze entsprechenden Formel



führt.

Beim weiteren Concentriren werden schliesslich geringe Mengen fast reinen, nur durch Spuren von Vanadinsäure gelb gefärbten Kaliummetawolframiats erhalten, und die Endmutterlauge giebt auch hier beim Zersetzen mit Baryumchlorid neben Baryummetawolframat das Parawolframat.

Die Ergebnisse entsprechen also vollständig denen, die bei der Darstellung des Natronsalzes gefunden wurden. Wie dort, bildet sich ursprünglich ein Gemenge von Rosenheim'schem Kalisalz und Kaliummetawolframat, welches keine Fällung mit Silbernitrat giebt. Da aber das letztere schwerer löslich ist, als das entsprechende Natronsalz, so tritt beim Concentriren der beide Salze enthaltenden Lösung bereits früher eine Umsetzung ein und es werden grössere Mengen des octaëdrischen Salzes gebildet. Die geringe Menge des in der verdünnten ursprünglichen Lösung mit Silbernitrat erhaltenen Niederschlages von Silberparawolframat lässt sogar darauf schliessen, dass bereits in dieser von Anfang an das octaëdrische Salz gebildet gewesen, dass es also bereits beim Kochen des Kaliumparawolframiats und der Vanadinsäure entstanden ist. Darauf lässt auch der etwas grössere Verbrauch an Vanadinsäure schliessen. Das durch die Einwirkung des Metawolframiats auf das Rosenheim'sche Salz freigemachte parawolframsaure Salz ist durch denselben wieder in das Rosenheim'sche Salz verwandelt worden.

Beim Kochen ganz concentrirter Lösungen der beiden Salze werden auch hier weit grössere Ausbeuten an octaëdrischem Salze erhalten.

Die Synthese der beiden Verbindungen ist der der Natronsalze analog, nur lässt sich hier aus Kaliummetawolframat und normalem Kaliumvanadat überhaupt der Körper nicht erhalten, sondern es entstehen andere Verbindungen.

¹⁾ Also $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser weniger als Rosenheim's Kaliumsalz.

Die Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniumparawolframat

verläuft in ähnlicher Weise.

Das äusserst schwer lösliche Salz geht in Wasser suspendirt beim Zusatz von Vanadinsäure sofort in Lösung und, nachdem bei anhaltendem Kochen nichts mehr von letzterem gelöst wird, erhält man eine — diesmal von Anfang an bei weitem dunkler, als dies beim Kali- und Natronsalz der Fall ist — gefärbte Lösung, die mit Silbernitrat und Baryumchlorid auch bei ziemlicher Concentration keine Fällung ergibt. Da das Rosenheim'sche Ammoniumsalz bei weitem löslicher ist, als die anderen Alkaliverbindungen, werden hier in der Regel bereits vor der Krystallisation desselben die octaëdrischen Krystalle des Ammoniumsalzes erhalten, dessen Zusammensetzung zu $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 30\text{aq}$, während die des ersteren $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{WO}_3, \text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ist, gefunden wurde. Bei weiterem Concentriren bilden sich neben Rosenheim'schem Salz noch bedeutende Mengen des rothen Metasalzes; schliesslich scheidet sich fast reines Ammoniummetawolframat aus. Die Mutterlauge giebt mit Baryumchlorid in diesem Falle nur Meta- und kein Parawolframat.

Das bedeutend vorwiegende Auftreten des octaëdrischen Salzes findet hier nicht nur in der geringeren Löslichkeit des Ammoniummetawolframiats und der dadurch beim Eindampfen eintretenden stärkeren Umsetzung des Rosenheim'schen Salzes, sondern auch in der bedeutenderen Löslichkeit des letzteren seine Erklärung. Es ist ferner auch dadurch bedingt, dass sich das Ammoniumparawolframat bereits beim Kochen in Metawolframat unter Abgabe von Ammoniak verwandelt¹⁾, dass also das Rosenheim'sche Salz zersetzende Metawolframat sich nicht nur durch Einwirkung der Vanadinsäure auf das Ammoniumparawolframat, sondern auch durch Zersetzen desselben bildet. Auf diesen Umstand ist zurückzuführen, dass fast genau die theoretische Menge Vanadinsäure zur Zersetzung verbraucht wurde und nicht mehr, wie dies sonst, wenn sich das Metawolframat direct bildete, der Fall sein müsste.

Die Synthese der beiden Verbindungen ist analog der der Natronsalze, nur giebt Ammoniummetawolframat und Ammonvanadat auch hier neben den andern Producten das Rosenheim'sche Salz²⁾.

¹⁾ Laurent, Ann. chim. phys. [3] 21, 62.

²⁾ Ditte, Compt. rend. 102, 1019, hat durch Einwirkung von WO_3 auf $(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_6$ ein nach der Beschreibung mit dem rothen Metasalz im Aeusseren übereinstimmendes, aber $\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{WO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{O} + 10\text{aq}$ zusammengesetztes Salz erhalten. Dasselbe ist jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, mit dem meinigen identisch. Hierher gehört auch zweifelsohne das von Rammelsberg aus

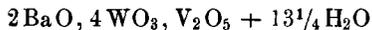
Bei sämtlichen Alkaliverbindungen verläuft also die Einwirkung der Vanadinsäure in gleicher Weise, die beiden hierbei auftretenden Reactionsproducte lassen sich mit Hülfe derselben Methoden synthetisch darstellen und als Doppelsalze ansprechen, wie dies beim Natronsalz entwickelt wurde.

Auch das

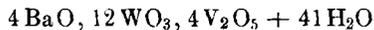
Verhalten des Baryumparawolframiats gegen Vanadinsäure giebt dieser Auffassung weitere Stützpunkte.

Rosenheim constatirt nur, dass aus der rothen Lösung, welche beim Kochen von Vanadinsäurehydrat mit Baryumparawolframat entsteht, zwei Arten von Krystallen, anscheinend denen, die bei der Darstellung der Alkaliverbindungen entstehen, entsprechend, sich bilden, konnte jedoch wegen Materialmangels keine Untersuchung der Körper vornehmen und schlug zur Darstellung des seinen Alkalisalzen entsprechenden Barytsalzes den Weg ein, die durch Kochen von Natriumparawolframat mit Vanadinsäure erhaltene ursprüngliche Lösung — also nicht das reine Natriumsalz — mit der berechneten Menge Baryumchlorid umzusetzen.

Dabei wurde zunächst ein hellgelbes Barytsalz, dessen Formel zu

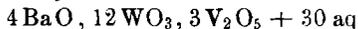


festgestellt wurde, dann schon beim zweiten Anschuss granatrothe Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung — es konnten wegen Materialmangels nur Baryt, Vanadinsäure (titrimetrisch) und Wasser direct, die Wolframsäure aus der Differenz bestimmt werden — zu

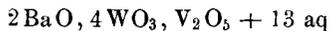


angegeben wurde.

Das Auftreten des zweiten, dunkel gefärbten Reactionsproductes ist nach dem Vorausgeschickten selbstverständlich: Das durch die Einwirkung der Vanadinsäure auf das Parawolframat gebildete Metawolframat giebt beim Concentriren der Lösung mit dem Rosenheim'schen Natronsalz das Metanatronsalz, und dieses setzt sich mit dem Baryumchlorid zu der entsprechenden Barytverbindung um, deren Zusammensetzung, wie zu erwarten war, denen der Metaalkaliverbindungen vollständig entsprechend zu



gefunden, während die des ersten Salzes zu



ermittelt wurde, nur werden, wenn man nicht bei der Umsetzung einen grossen Ueberschuss von Baryumchlorid anwendet, stets statt

käuflichem vanadinsaurem Natron und Essigsäure in braunschwarzen Würfeln erhaltene Product, dem er die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ giebt (diese Berichte I, 161).

beider Salze Producte erhalten, die neben Baryumoxyd wechselnde Mengen des Alkali enthalten, isomorphe Mischungen der entsprechenden Salze sind.

In analoger Weise lassen sich beide Barytsalze aus dem Kalium- und Ammoniumsalz gewinnen, nur erhält man in diesen Fällen beträchtlich grössere Mengen des Metabarytsalzes, da ja auch, wie oben auseinandergesetzt, sich in den Ausgangslaugen schon grössere Mengen der betreffenden Metaalkaliverbindungen vorfinden.

Die Ausbeute an Metabarytsalz lässt sich noch bedeutend dadurch steigern, dass man nicht verdünnte Lösungen der Alkaliverbindungen oder solche anwendet, bei denen das in den ersten Anschüssen sich ausscheidende Rosenheim'sche Alkalisalz entfernt worden ist, sondern die beide Componenten enthaltenden Alkaliverbindungen möglichst concentrirt mit überschüssigem Baryumchlorid behandelt, wobei das sich bildende, schwer lösliche Baryummetawolframat sofort das Rosenheim'sche Salz vollständig zersetzt und aus dem frei werdenden Natriumparawolframat sofort flockiges Baryumparawolframat entsteht, welches schnell aus der warmen Lösung durch Filtration entfernt wird. Beim Erkalten derselben scheidet sich dann sofort das purpurrothe Metabarytsalz ab. — In sehr concentrirten Lösungen fällt dasselbe gleichzeitig mit dem Baryumparawolframat als schwerer, dunkelrother, krystallinischer Niederschlag aus, von dem das Parasalz durch Abschleimmen getrennt werden kann.

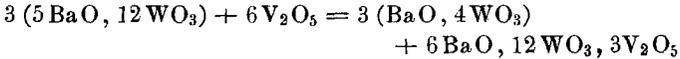
Aber auch durch Einwirkung der Vanadinsäure auf in Wasser suspendirtes Baryumparawolframat — also in ganz analoger Weise wie die Alkaliverbindungen — lassen sich beide Körper direct in grösseren Mengen erhalten und deren Identität mit den durch Umsetzung dargestellten durch die Analyse feststellen.

Die bereits von Rosenheim bemerkte Einwirkung beider Körper auf einander beruht nicht darauf, dass das unlösliche Baryumparawolframat ¹⁾ in die löslichen Producte übergeführt wird; sie beruht vielmehr darauf, dass das Baryumparawolframat in Wasser, wenn auch sehr wenig, löslich ist, und dass die so erhaltene Lösung durch die Vanadinsäure in ganz analoger Weise wie die Lösungen der Alkaliverbindungen zersetzt wird. — Man hat nur nöthig, in mit grosser Wassermenge angerührtes Parasalz die Vanadinsäure einzutragen, nach anhaltendem Sieden die Lösung abzugiessen, dann von neuem Wasser hinzuzufügen und dieses Verfahren öfters zu wieder-

¹⁾ Dasselbe muss absolut natronfrei, also aus überschüssigem Baryumchlorid und Natriumparawolframat dargestellt sein. S. Knorre, diese Berichte XIX, 819.

holen, um constatiren zu können, dass schliesslich das Baryumsalz vollständig in Lösung gegangen und nur überschüssige Vanadinsäure zurückbleibt. Hier entsteht jedoch bedeutend mehr Metasalz, als bei den Alkaliverbindungen. Da das Baryummetawolframat schwerer löslich ist, wird bei dem Eindampfen der Lösungen bereits früher die Umsetzung beider entstehenden Salze eintreten.

Auch hier sind entsprechend der Gleichung



auf 1 Molekül Baryumparawolframat 2 Moleküle Vanadinsäure verbraucht worden.

Aehnliche purpurrothe Barytsalze werden auch noch auf anderem Wege erhalten:

So bildete sich, wenn man 4 Moleküle normales Baryumwolframat und 1 Molekül normales Baryumvanadat in kochendem Wasser suspendirt und eine zur Fällung des Baryts unzureichende Menge Schwefelsäure hinzusetzt, nach Rosenheim eine tiefrothe, sauer reagirende Lösung, die zuerst prachtvoll rubinrothe Krystalle, sodann das Rosenheim'sche Barytsalz ausscheidet.

Die für die ersteren erhaltenen Analysenresultate ergaben Zahlen, die nur zuliessen, dasselbe als Mischung von Baryummetawolframat und einem Baryumtetravanadat anzusprechen, aber der Vergleich der Werthe mit den für das rothe Metasalz berechneten legt schon die Identität beider Körper nahe. Die damals angewandte mangelhafte analytische Methode führte zur Aufstellung der fehlerhaften Formel, denn bei Wiederholung der Versuche konnte der so gebildete Körper mit dem anderen identificirt werden. Wie er sich hierbei bildet, wird später zu erörtern sein.

Andeutungen für die Existenz und Bildungsweise des purpurrothen Metasalzes finden sich noch mehrere:

Gibbs¹⁾ will durch Kochen von normalem Baryumwolframat mit Ammoniummetavanadat tiefrothe quadratische Täfelchen erhalten haben und auch durch Kochen von normalem Ammoniumvanadat mit Wolframsäure und Fällen mit Baryumchlorid erhielt er octaëdrische Krystalle, Resultate, die jedoch von Rosenheim nicht bestätigt werden konnten, wohl aber gelang es diesem, durch Kochen von Baryumparawolframat mit Ammoniumvanadat eine tiefrothe Lösung zu erhalten, die Gemenge zweier Salze ausscheidet, die in ihren Reactionen sich wie Metawolframat und saures Ammoniumvanadat verhalten. Auch die hierbei eintretenden Umsetzungen sollen erst später erörtert werden.

¹⁾ Proc. Am. Acad. 18, 232.

Synthetisch lässt sich das Rosenheim'sche Barytsalz auf dem für die Alkaliverbindungen angegebenen Wege erhalten: Lässt man 1 Molekül Baryumcarbonat, 3 Moleküle Vanadinsäure (dreifach saures Baryumvanadat ist nicht bekannt) und 1 Molekül Baryumparawolframat in Wasser suspendirt unter anhaltendem Kochen auf einander einwirken, so entweicht zunächst Kohlensäure, und die dann schwach gelblich gefärbte Mutterlauge nimmt allmählich einen intensiveren Farbton an, bis schliesslich eine klare Lösung entsteht, aus der keine Spur des octaëdrischen, sondern nur das Rosenheim'sche Barytsalz auskrystallisirt. Wenn man das nach Austreiben der Kohlensäure verbleibende Gemenge im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt, so geht die Lösung bei weitem schneller vor sich. Diese Darstellung lässt sich wieder mannigfach variiren: Man kann die einzelnen Componenten, 6 Moleküle Baryumcarbonat, 12 Moleküle Wolframsäure und 3 Moleküle Vanadinsäure, direct anwenden, oder 6 Moleküle normales Baryumwolframat, 6 Moleküle Wolframsäure und 3 Moleküle Vanadinsäure, oder endlich 3 Moleküle Baryumparawolframat, 1 Molekül normales Baryumvanadat und 2 Moleküle Vanadinsäure anwenden: in allen Fällen bildet sich dasselbe Endproduct.

Auch das granatrothe Metasalz lässt sich synthetisch erhalten: dass es sich durch Einwirkung von überschüssigem Baryumchlorid auf die entsprechenden Alkaliverbindungen erhalten lässt, ist bereits erwähnt. Man kann es ferner dadurch darstellen, dass man eine concentrirte überschüssige Lösung von Baryummetawolframat mit einer stark mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines sauren Kaliumvanadats bei gewöhnlicher Temperatur versetzt; nach kurzer Zeit entstehen die Krystalle, während die entsprechende Menge Kaliummetawolframats in der Mutterlauge zurückbleibt.

Nachdem so gezeigt worden ist, dass bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf Parawolframate Doppelverbindungen letzterer mit Trivanadaten unter gleichzeitiger Bildung von Metawolframiaten entstehen, würde nach den in der Einleitung entwickelten Grundsätzen

die Einwirkung der Vanadinsäure auf normale Wolframate

zu untersuchen sein ¹⁾. Hierbei müssen, wie aus dem Vorgesagten verständlich ist, andere Reactionsproducte entstehen, als bei der zuerst untersuchten Klasse der Verbindungen.

Normales Natriumwolframat und Vanadinsäure.

Kocht man die wässrige Lösung von durch Schmelzen von 1 Molekül reiner Wolframsäure mit 1 Molekül Natriumcarbonat gewonnenem Natriumwolframat mit Vanadinsäure, so löst sich dasselbe

¹⁾ Auf Metawolframate wirkt Vanadinsäure nicht ein!

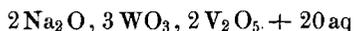
ebenfalls leicht auf, bis schliesslich auf 1 Molekül des Natriumsalzes $1\frac{1}{6}$ Molekül Vanadinsäure verbraucht sind, und es resultirt eine intensiv rothgelb gefärbte Lösung.

Dieselbe ist etwas röther gefärbt als die aus Parawolframat und Vanadinsäure gebildete und zeigt auch ganz andere Reactionen: Sie wird im Gegensatz zur letzteren durch Silbernitrat unter Bildung eines voluminösen, rothgelben, flockigen Niederschlages und unter vollständiger Entfärbung der Lösung gefällt, während Baryumchlorid eine gelbliche Fällung und eine ebenso gefärbte Lösung giebt. Chlorwasserstoffsäure fällt sofort reichliche Mengen von Wolframsäure und, wenn in nicht zu grossem Ueberschuss angewendet, auch Vanadinsäurehydrat.

Beim Eindampfen der Lösung über Schwefelsäure lässt sich auch hier erkennen, dass zwei Salze gebildet worden sind. Zunächst entstehen prachtvoll roth gefärbte grosse Krystalle, die sich als Natriumsequivanadat, $2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 15\text{aq}$ erweisen¹⁾.

Ihre Lösung wird durch Silbernitrat röthlich flockig gefällt, durch Baryumchlorid ebenfalls hellgelb, und Salzsäure macht aus derselben Vanadinsäurehydrat frei.

Scheiden sich diese Krystalle nicht mehr aus, so giebt die Mutterlauge mit Silbernitrat eine hellgelbe Fällung unter vollständiger Entfärbung, durch Baryumchlorid eine unvollständige hellgelbe Fällung, durch Säuren vollständige Fällung der Wolframsäure, und lässt sich zur Syrupdicke verdunsten, ohne dass sich Neigung zur Krystallisation zeigt. Schliesslich bilden sich Krystallrinden, die sich schlecht von anhaftender Mutterlauge befreien und nur schwer in analysenreinem Zustande erhalten liessen. Es gelang endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren und Trocknen auf porösen Thonplatten, kleine hellrothgelbe, anscheinend zwei- und eingliedrige Krystalle zu erhalten, deren Analyse zu der Formel



führt, die also als Doppelsalz von Natriumtriwolframat und Natriumdivanadat gemäss der Formel



aufzufassen sind.

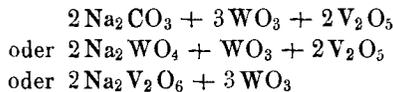
Besser ausgebildete Krystalle mit 6 Mol. aq werden dadurch erhalten, dass man zur syrupösen Mutterlauge so lange absoluten Alkohol hinzufügt, als sich die anfangs entstehende Trübung wieder auflöst.

Auch die Mutterlauge, sowohl der alkoholischen als der wässrigen Lösung, enthält auf 2 Mol. Na_2O , 3 Mol. WO_3 und 2 Mol. V_2O_5 , also kein drittes Salz. —

¹⁾ Von Rammelsberg mit 16 aq, von Norblad mit 9 aq erhalten.

Bekannt ist bisher von den Componenten dieser Verbindung nur das Natriumdivanadat, Na_2O , $2\text{V}_2\text{O}_5$, eine leicht lösliche Verbindung, während das Natriumtrivolfamat bisher nur auf trockenem Wege durch Schmelzen von 1 Mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{WO}_3$ erhalten worden ist¹⁾.

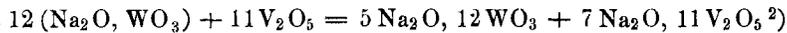
Die Synthese des Salzes lässt sich durch directes Zusammenbringen der Componenten



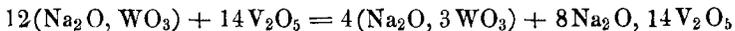
bewerkstelligen.

Seine Bildung aus den beiden Ausgangsproducten wäre etwa folgendermaassen zu erklären:

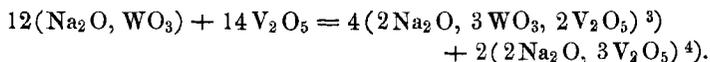
Zunächst entsteht aus dem normalen Wulfamat etwa nach der Gleichung



Parawulfamat und ein Gemenge von saurem und normalem oder von mehreren sauren Vanadaten: aus diesem Gemenge würde nun durch Natriumparawulfamat 1 Mol. Trivanadat freigemacht werden, also 1 Mol. Rosenheim'sches Salz entstehen, wenn der dadurch verbleibende Rest von saurem Vanadat als solcher existiren oder in mehrere beständige Salze zerfallen könnte: bei $7\text{Na}_2\text{O}$, $11\text{V}_2\text{O}_5$ würde sich so neben Natriumtrivanadat $6\text{Na}_2\text{O}$, $8\text{V}_2\text{O}_5$, d. h. 2 Mol. eines nicht bekannten $\frac{3}{4}$ -Vanadates oder 1 Mol. Divanadat und 1 Mol. eines nicht bekannten $\frac{5}{6}$ -Vanadates bilden; alle derartigen Fälle sind unmöglich; und daher wirkt die Vanadinsäure weiter ein, sie entzieht dem Parawulfamat noch Basis, bis sich schliesslich nach der Gleichung



Triwulfamat gebildet hat, welches sich mit 4 Mol. des in $8\text{Na}_2\text{O}$, $14\text{V}_2\text{O}_5$ enthaltenen Divanadats verbindet zu 4 Mol. des Natriumtrivolfamdivanadats unter Bildung von $4\text{Na}_2\text{O}$, 6WO_3 , d. h. 2 Mol. $2\text{Na}_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5$, so dass das Endresultat wäre:



¹⁾ Die Existenz des von Lefort, *Ann. chim. phys.* [5], 25, 200, aus Essigsäure und Natriumparawulfamat erhaltenen Salzes $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{WO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ist nach v. Knorre (a. a. O.) fraglich.

²⁾ Hier ist wieder natürlich nur das Endresultat der gegenseitigen Einwirkung ausgedrückt (s. Anm. S. 1510).

³⁾ Ein ähnlich zusammengesetztes Silbersalz, $3\text{Ag}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 2\text{V}_2\text{O}_5$, beschreibt Rosenheim.

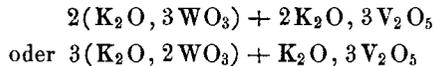
⁴⁾ Die Versuche, durch Umsetzen der Mutterlauge mit Kaliumchlorid die entsprechenden, vielleicht besser krystallisirenden Kaliverbindungen zu erhalten, führten zu dem Ergebniss, dass dieselben nicht existenzfähig sind, dass

Die Einwirkung der Vanadinsäure auf normales
Kaliumwolframat

verläuft in ähnlicher Weise.

Wie jedoch bereits aus den Ergebnissen der Versuche, die Mutterlaugen des vorher beschriebenen Natronsalzes mit Kaliumchlorid umzusetzen — wobei nicht die entsprechenden Kaliumsalze erhalten werden konnten — zu schliessen war, bilden sich hierbei andere Producte.

Zunächst krystallisirt allerdings aus der rothen Lösung, die gleiche Reactionen zeigt wie die der Natronsalze, Kaliumsесquivanadat, $2\text{K}_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5 + 7\text{aq}$ ¹⁾; die zu undeutlichen krystallinischen, nicht zu reinigenden Massen erstarrende Mutterlange enthält jedoch auf 4 Mol. K_2O : 6 Mol. WO_3 und 3 Mol. V_2O_5 , welches Ergebniss darauf gedeutet werden kann, dass in derselben ein Doppelsalz von



oder ein Gemenge mehrerer Verbindungen vorliegt.

Jedenfalls enthält die Lauge, wie sich aus den Umsetzungen mit Silbernitrat und Baryumchlorid ergibt, weder Rosenheim'sches Kaliumsalz, noch rothes Metasalz, und es ist somit erwiesen, dass bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf normale Wolframate²⁾ der Verlauf der Reaction und die Endproducte ganz andere, als bei der Anwendung der Parawolframate, sind.

Wie in der Einleitung kurz angedeutet worden ist, können die so erhaltenen Resultate dadurch noch in einer für die Beurtheilung der Frage werthvollen Weise erweitert werden, dass man die Producte der

Einwirkung von Wolframsäure auf normale oder saure Vanadate
in ähnlicher Weise festzustellen sucht.

Die Untersuchungen sind hierbei insofern complicirtere, als die stärkere Wolframsäure die Vanadate schliesslich unter Abscheidung von Vanadinsäure zu zersetzen vermag. Man muss infolge dessen es sorgfältig vermeiden, einen Ueberschuss von Wolframsäure beim Kochen anzuwenden, dieselbe also in sehr kleinen Antheilen in die kochenden Lösungen der Vanadate eintragen und damit sofort aufhören, sobald ein geringer Antheil unzersetzt bleibt.

sich hierbei vielmehr zunächst Kaliumdivanadat, dann prachtvoll krystallisirte isomorphe Mischungen des später zu beschreibenden Salzes $5\text{Na}_2\text{O}$, 6WO_3 , $3\text{V}_2\text{O}_5$ mit $5\text{K}_2\text{O}$, 6WO_3 , $3\text{V}_2\text{O}_5$ und mehrere saure Wolframate und Vanadate bilden.

¹⁾ Rammelsberg beschreibt ein aus $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_6$ und Essigsäure erhaltenes Salz $2\text{K}_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{aq}$.

²⁾ Normales Ammonwolframat ist unbekannt.

Verfährt man derartig, so erhält man aus den löslichen normalen und sauren Alkaliverbindungen der Vanadinsäure und Wolframsäure stets als Endproduct die rothen Metasalze, die Doppelverbindungen von Metawolframat und Trivanadat, während gleichzeitig mehr oder weniger saure Vanadate gebildet werden, die jedoch bei Concentriren der Lösung sich unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat zersetzen und so weniger saure oder gar normale Vanadate entstehen lassen, die nun wieder auf das Metasalz zersetzend einwirken und zur Bildung der verschiedenartigsten Salze führen, die jedoch sämmtlich auf Doppelverbindungen zurückgeführt werden können.

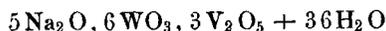
Auch auf die unlöslichen Vanadate der Erdalkalien und Metall-oxyde wirkt Wolframsäure in gleicher Weise, hier jedoch unter Bildung eines unlöslichen Wolframiats und der Rosenheim'schen Salze ein, ein bequemer Weg zur Darstellung derselben.

Des Weiteren sind die Producte, welche bei der

Einwirkung saurer Wolframate auf normale Vanadate

entstehen, kurz anzuführen.

Bereits bei der S. 1513 beschriebenen Synthese des Rosenheim'schen Natronsalzes aus Natriummetawolframat und normalem Natriumvanadat war erwähnt worden, dass hierbei eine Umsetzung in dem Sinne vor sich geht, dass das Wolframat dem Vanadat Basis entzieht, sich selbst in ein basischeres Salz und jenes in eine säurereichere Verbindung verwandelt. Hierbei bleibt jedoch die Reaction nicht bei der Bildung des Parawolframiats stehen — es entsteht zwar dasselbe und bildet mit Trivanadat etwas des Rosenheim'schen Natronsalzes —, sondern sie geht bis zur Bildung von Natriumdiwolframat, welches sich mit Natriumsesquivanadat zu einem neuen intensiv rothgefärbten, sich durch vorzügliches Krystallisationsvermögen auszeichnenden Salze



oder

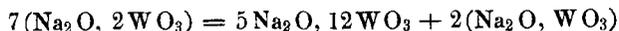


vereinigt.

Das Diwolframat wird in weiteren Anschüssen in reinem Zustande, nur durch etwas Mutterlauge gelblich gefärbt, erhalten. Es bildet prismatische Krystalle von der Zusammensetzung



die sich beim Umkrystallisiren im Sinne der Gleichung

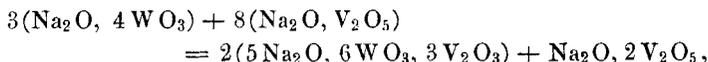


in Parawolframat und normales Salz zersetzen.

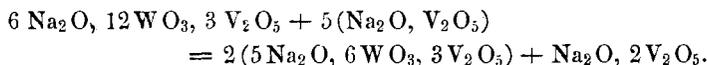
Das Natriumtriwolframesquivanadat, dessen Lösung durch Säuren unter Abscheidung von sämmtlicher Wolframsäure, durch Silbernitrat vollständig in voluminösen rothen Flocken, durch Baryumchlorid nur

theilweise unter Abscheidung eines zuerst flockigen, dann schweren gelben krystallinischen Pulvers zersetzt wird, kann nun ebenfalls nach den verschiedensten Methoden synthetisch dargestellt werden.

Sowohl direct aus 5 Molekülen Na_2CO_3 , 6 Molekülen WO_3 und 3 Molekülen V_2O_5 , als aus 3 Molekülen durch Schmelzen dargestellten $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, 2 Molekülen Na_2CO_3 und 3 Molekülen V_2O_5 kann es sich bilden, als auch aus Metawolframat und überschüssigem normalem Vanadat, wobei als Nebenproduct Natriumdivanadat entsteht:

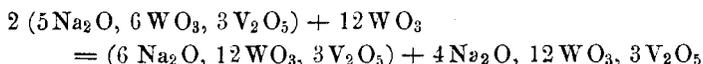


oder aus Rosenheim'schem Natronsalz und normalem Vanadat, wobei dasselbe Product nebenher gewonnen wird:

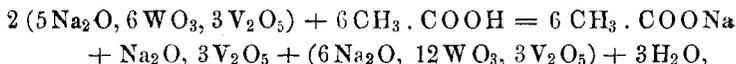


Es kann aber auch, und dies ist der bequemste Weg der Darstellung, aus Natriumparawolframat und normalem überschüssigem Vanadat erhalten werden, kurz es entsteht immer dann, wenn irgend ein saures Wolframat mit letzterem gekocht wird.

Durch Kochen mit Wolframsäure oder Zufügung von Essigsäure wird es in das Rosenheim'sche Natronsalz übergeführt:

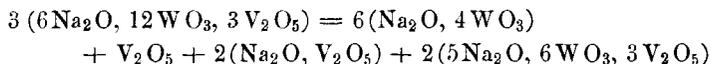


und



wobei als Nebenproducte im ersten Falle das rothe Metasalz, im letzteren Natriumacetat und -trivanadat entstehen, welches letztere sich unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat in Natriumsesquivanadat umsetzt.

Andererseits lässt sich auch das Rosenheim'sche Salz in diese Verbindung überführen: Schmilzt man dasselbe, so zersetzt es sich im Sinne der Gleichung



in ein beim Auslaugen mit Wasser zurückbleibendes Gemenge von Natriumtetrawolframat und Vanadinsäure und in Lösung gehendes normales Salz und Diwolframsesquivanadat, welches auskrystallisirt, während jenes in der Mutterlauge verbleibt.

Wie zwischen den Natron-, treten auch bei den Kali- und Ammoniumsalzen ähnliche Umsetzungen ein, die zu den mannigfaltigsten Umsetzungsproducten führen.

Dagegen gelang es nicht, nach einer der bisher bekannten Methoden die

Darstellung einer sogen. Vanadinwolframsäure

zu bewirken.

Bei der Behandlung von 12 Molekülen BaO , WO_3 und 3 Molekülen BaO , V_2O_5 oder 1 Molekül 5BaO , 12WO_3 und 3 Molekülen BaO , V_2O_5 mit der berechneten Menge Schwefelsäure konnten wohl Lösungen erhalten werden, welche nur beide Säuren enthielten, aber beim Eindampfen zersetzten sie sich stets unter Abscheidung der Säurehydrate, und wenn wirklich bisweilen, wie dies auch von Rosenheim beobachtet wurde, eine gummiartige, braunrothe, in Wasser lösliche Masse zurückbleibt, so führt die Analyse derselben nur annähernd zu dem Verhältniss von $\text{WO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 4 : 1$; es scheint ein Gemenge von Metawolframsäure und löslicher Vanadinsäure vorzuliegen, denn Säuren bringen keine Fällung von Wolframsäure hervor.

Versucht man 1 Molekül BaO , 4WO_3 und 1 Molekül BaO , V_2O_5 mit der berechneten Menge Schwefelsäure zu zersetzen, so erhält man im ersten Augenblick eine tiefbraunrothe Lösung, die sich aber sofort unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat und Entfärbung zersetzt¹⁾.

Aber selbst wenn es wirklich gelingen sollte, eine oder mehrere freie Vanadinwolframsäuren, das heisst sauer reagirende Verbindungen, die nur Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten und die Fähigkeit besitzen, sich mit Basen zu vereinigen, darzustellen, so ist dies noch keine Veranlassung dafür, die besprochenen Salze nicht als Doppelsalze aufzufassen, wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird²⁾.

Es entstehen somit bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf die Salze der verschiedenen Sättigungsstufen der Wolframsäure verschiedene neue Salze, und nur aus Metawolframiaten und Vanadinsäure können keine saureren Producte erhalten werden. Ganz analog wie z. B. verdünnte Schwefelsäure auf NaH_2PO_4 nicht, auf Na_2HPO_4 unter Bildung von NaH_2PO_4 und NaHSO_4 , auf Na_3PO_4 unter Bildung von NaH_2PO_4 und Na_2SO_4 einwirkt, werden auch bei der erörterten Körperklasse, je nach der Natur der angewendeten Salze,

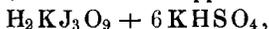
¹⁾ Ausführlicher soll die Untersuchung später in Liebig's Annalen mitgetheilt werden.

²⁾ So liegt die Annahme nahe, die Salze von ein und derselben Säure,
 $6 \text{H}_2\text{O}$, 12WO_3 , $3 \text{V}_2\text{O}_5$,
 abzuleiten.

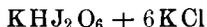
Die Rosenheim'schen Salze würden als die normalen, die rothen Metasalze als saure Salze, und die anderen als Doppelsalze zu betrachten sein! Damit stimmt aber nicht das Verhalten gegen Säuren überein!

verschiedenartige Verbindungen gebildet, die sich jedoch zu Doppelverbindungen vereinigen.

Dies ist aber auch bei der Bildung anderer Doppelsalze der Fall: so wird z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumjodat zunächst Kaliumtrijodat, sodann ein Doppelsalz:



erhalten, oder bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Kaliummono- oder -dijodat mit Chlorwasserstoffsäure¹⁾ das Salz



gebildet, Beispiele, die sich noch vielfach vermehren lassen.

Wie man hier nicht von complexen Säuren spricht, hat man dies auch nicht bei den Wolframvanadinverbindungen nöthig. —

Ich bin in Gemeinschaft mit den HHrn. Liebert, Fischer und Wirtz beschäftigt, die Einwirkung der Kieselsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure auf die Salze anderer mehrbasischen Säuren in ähnlicher Weise einer Untersuchung zu unterziehen, die hier mitgetheilte Untersuchung abzuschliessen, und werde über die erhaltenen Resultate später berichten.

An dieser Stelle spreche ich den HHrn. Cammerer und Szamatólski, die mich während beinahe zweier Jahre bei der Anfertigung der zahlreichen und langwierigen Analysen unterstützt haben, meinen besten Dank aus.

Berlin, im Mai 1890. II. Chemisches Institut der Universität.

233. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren.

II. Die sogen. Phosphorvanadinsäure und ihre Salze von

C. Friedheim und M. Szamatólski.

(Eingegangen am 20. Mai.)

Ueber Verbindungen der Phosphorsäure mit der Vanadinsäure und beider Körper mit Basen sind eine ganze Reihe von Angaben vorhanden: Berzelius beschreibt²⁾ die citronengelbe Säure V_2O_5 , $3\text{P}_2\text{O}_5$ und Ditte³⁾ eine goldgelbe Säure V_2O_5 , $\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{aq}$ und eine solche $2\text{V}_2\text{O}_5$, $3\text{P}_2\text{O}_5$, $9\text{H}_2\text{O}$. Letzterer stellte ferner ein rothes Salz

¹⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. 97, 96 (1856).

²⁾ Lehrbuch, V. Auflage, III, 1057.

³⁾ Compt. rend. 102, 757.