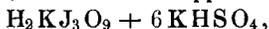
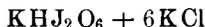


verschiedenartige Verbindungen gebildet, die sich jedoch zu Doppelverbindungen vereinigen.

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.

3 (NH₄)₂O, 4 V₂O₅, P₂O₅ + 16 aq¹⁾ und gelbe Verbindungen 5 (NH₄)₂O, 2 V₂O₅, 4 P₂O₅ + 24 aq und 5 (NH₄)₂O, 3 V₂O₅, 2 P₂O₅ + 24 aq dar. Endlich beschreibt Gibbs²⁾ die folgenden Körper: Eine gelbe Säure 6 V₂O₅, 7 P₂O₅, 3 H₂O + 34 aq, eine solche, die roth gefärbt ist, von der Zusammensetzung 20 V₂O₅, P₂O₅, 6 H₂O + 53 aq, die gelben Verbindungen (NH₄)₂O, V₂O₅, P₂O₅ + aq; (NH₄)₂O, 2 V₂O₅, P₂O₅ + 5 aq und ferner 2 Ag₂O, V₂O₅, P₂O₅ + 5 aq und 3 K₂O, 6 V₂O₅, 4 P₂O₅ + 21 aq.

Erschien es nun schon nicht ohne Interesse, diese sich widersprechenden Angaben klar zu stellen, so mussten die sich hierbei ergebenden Resultate noch insofern von Bedeutung sein, als sie vielleicht zur Bestätigung der in der vorigen Arbeit entwickelten Ansichten dienen oder weitere, zur Beurtheilung der sogen. complexen Verbindungen dienende, Anhaltspunkte liefern konnten, denn es bedarf ja nur eines Blickes auf die Formel (NH₄)₂O, V₂O₅, P₂O₅, um zu erkennen, dass hier eine Zerlegung in Componenten, wie es bei den Vanadinwolframiaten möglich war, ausgeschlossen ist. —

Es soll im Folgenden kurz das Wesentlichste der erhaltenen Resultate mitgetheilt werden:

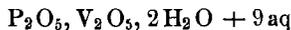
Es giebt zwei charakteristisch sich unterscheidende Reihen von hierher gehörigen Körpern: Gelbgefärbte, körnige, undeutlich krystallinische, deren Alkaliverbindungen in Wasser meist wenig und nur unter Zersetzung löslich sind; sie seien bezeichnet als

A. Luteoverbindungen

dieselben entstehen:

- 1) aus Phosphorsäure und Vanadinsäure,
- 2) aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen von Säure,
- 3) aus Phosphaten und Vanadinsäure,
- 4) aus Vanadaten und Phosphorsäure, wenn beinahe auf Siedetemperatur erwärmt bez. die entstandene Lösung eingedampft wird.

Die Verbindung



wird durch Anrühren von gerösteter Vanadinsäure mit syrupöser Phosphorsäure und zwölfstündiges Stehen oder kurzes Erhitzen des Breies in goldgelben, durch Wasser in Lösung gehenden Flittern und beim Verdunsten dieser gelben Flüssigkeit im Vacuum und Trocknen auf verglühtem Porzellan rein erhalten.

¹⁾ Compt. rend. 102, 1019.

²⁾ Amer. Acad. Proceed. 21, 50; auch Americ. Chem. Journ. VII, 209.

Sämmtliche übrigen oben aufgeführten, nur die beiden Säuren als Componenten enthaltenden, Verbindungen konnten nicht erhalten werden: die entgegengesetzten Angaben Gibbs' und Ditte's müssen theils durch mangelhafte analytische Methoden, theils durch unvollständige Reinigung des Materials, welche mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, bedingt sein.

Ammonverbindungen.

a) $(\text{NH}_2)_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{ aq}$, entsteht durch Verdampfen einer Lösung von Ammonvanadat, die mit der 5—6 fachen Menge des sich aus obiger Formel ergebenden Phosphorsäuregehaltes in Gestalt von Ammonphosphat und wenig Salpetersäure versetzt worden ist, in gelben krystallinischen Massen. Baryum-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze fällen aus der wässrigen Lösung Gemenge von Phosphaten und Vanadaten.

b) $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $2 \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 7 \text{ aq}$ bildet sich aus einer mit verdünnter Phosphorsäure versetzten Lösung von Ammoniumvanadat als gelbrothes oder gelbes körniges Salz.

Kaliumverbindungen.

a) K_2O , V_2O_5 , $\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{ aq}$ ist vorläufig in der dem entsprechenden Ammoniumsalze nachgebildeten Methode der Darstellung und auf anderem Wege nicht rein zu erhalten gewesen. Dagegen entsteht:

b) K_2O , $2 \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 7 \text{ aq}$ nach der dem Ammoniumsalze b entsprechenden Darstellungsmethode.

Natron- und Silbersalze konnten bisher nicht erhalten werden.

Sämmtliche beschriebenen Luteoverbindungen lösen sich schwer in Wasser mit gelber Farbe, die besonders beim Erwärmen durch Orange in Dunkelroth übergeht, wobei die gleich zu beschreibenden Verbindungen entstehen. Säuren und Alkalien bewirken eine tiefgehende Zersetzung: Es werden die beiden Säuren abgespalten bezw. deren Alkaliverbindungen gebildet¹⁾. —

Die zweite Klasse der hierher gehörenden Körper ist tief dunkelroth gefärbt; sie bilden lösliche gut krystallisirende, aus Wasser umkrystallisirbare Alkalisalze, die als

B. Purpureoverbindungen

bezeichnet werden sollen.

Dieselben entstehen, wenn man

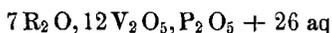
- 1) Vanadinsäure in phosphorsauren Alkalien löst oder
- 2) Phosphorsäure zu vanadinsauren Alkalien setzt,

¹⁾ Die übrigen von Ditte und Gibbs beschriebenen gelben Verbindungen konnten theils nicht erhalten werden, theils erwiesen sie sich als mit den oben angeführten identisch.

es jedoch vermeidet, die Lösungen auf höhere Temperaturen zu erhitzen. Man wendet am besten zu ihrer Darstellung concentrirte Lösungen an.

Mit Luteoverbindungen verunreinigt werden die Purpureoverbindungen aus den tiefrothen durch Zersetzung der ersteren entstehenden Lösungen gebildet.

Eine hierher gehörende nur beide Säuren enthaltende Verbindung ist nicht zu erhalten, dagegen sind die Alkaliverbindungen, denen die allgemeine Formel



zukommt, und zwar die Kali- und Ammoniumverbindung ausgezeichnet krystallisirt, die Natronverbindung als glasartige Masse nach den angegebenen Methoden darstellbar.

Mit den Salzen der Erdalkalien und Metalle entstehen hier rothbraune Fällungen, die ebenfalls Gemenge sind; Säuren und Alkalien wirken wie auf die Luteoverbindungen ein.

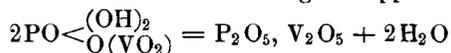
Die freie rothe Säure von Gibbs (s. oben) erwies sich als das Ammoniumsalz der Purpureoreihe, mit derselben identisch ist auch das von Ditte beschriebene rothe Ammoniumsalz ¹⁾.

Nach der bisher für die complexen Verbindungen gebräuchlichen Auffassung würde man die erhaltenen Resultate wie folgt deuten:

Die isolirte Verbindung $P_2 O_5, V_2 O_5, H_2 O$ ist Phosphorvanadinsäure und bildet mit $(NH_4)_2 O$ das Salz $(NH_4)_2 O, P_2 O_5, V_2 O_5$. Die Salze $R_2 O, 2 V_2 O_5, P_2 O_5$ leiten sich von einer nicht isolirbaren »Säure« $2 V_2 O_5, P_2 O_5, H_2 O$ ab und in gleicher Weise die Purpureverbindungen von der Säure $12 V_2 O_5, P_2 O_5, 7 H_2 O$, die nicht darstellbar ist.

Ist nun zur Erklärung dieser Verbindungen eine derartige Annahme nothwendig? Mit nichten!

Wenn beim Zusammenbringen von Phosphorsäure mit Vanadinsäure der Körper $P_2 O_5, V_2 O_5, 2 H_2 O$ gebildet wird, so spielt die erstere die Rolle der Säure, die letztere die der Basis, und es bildet sich in ganz analoger Weise, wie aus Vanadinsäure und Schwefelsäure Vanadinschwefelsäure oder aus letzterer und Arsensäure eine Verbindung von Schwefelsäure und Arsensäure entsteht, eine salzartige Verbindung, welche sich von der Phosphorsäure $PO(OH)_3$ durch Ersatz eines Hydroxylwasserstoffs durch die einwerthige Gruppe VO_2 ableitet:



und mit dieser Auffassung stimmt der ermittelte Constitutionswassergehalt vollständig überein.

¹⁾ Die Details des experimentellen Theiles werden — das Gleiche gilt von den angewendeten analytischen Methoden — in der demnächst erscheinenden Dissertation des Einen von uns mitgetheilt werden.

Dass nur eines der Dreihydroxylwasserstoffatome durch den Vanadinsäurerest ersetzbar ist — bei den Versuchen, Phosphorsäure mit Vanadinsäure abzusättigen, konnte stets nur in den rothen Lösungen das Verhältniss von $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1$ ermittelt werden —, ist garnicht wunderbar. Die Vanadinsäure kann selbstverständlich nur als schwache Basis gegenüber der Phosphorsäure auftreten und gerade von letzterer wissen wir, dass sie, je nach der Natur der auf sie einwirkenden Basis, ganz verschiedenartige Salze bildet. Nur bei einem grossen Ueberschuss der starken Basen, Kali oder Natron, bildet sich aus der Säure das dreibasische Phosphat, unter gewöhnlichen Verhältnissen entsteht immer das Monohydrophosphat R_2HPO_4 und beim Absättigen mit dem schwächer basischen Ammoniak bildet sich wohl das Salz $(NH_4)_2HPO_4$, aber bereits beim Liegen an der Luft verliert es ein Molekül der Basis und bildet dann die an der Luft beständige, der »Vanadinphosphorsäure« ganz analoge, Verbindung $NH_4H_2PO_4$.

Man muss also die vorliegende Verbindung als eine salzartige auffassen und Berzelius hat ganz Recht, dieselbe als phosphorsaure Vanadinsäure zu bezeichnen. Wir haben es hier nicht mit »Phosphorvanadinsäure«, sondern mit »phosphorsaurer Vanadinsäure«, mit »Vanadiumphosphat« zu thun.

Wie nun aus Dihydrophosphaten RH_2PO_4 durch Behandeln mit Basen Monohydrophosphate R_2HPO_4 gebildet werden, wie beispielsweise aus $(NH_4)H_2PO_4$ und $NaOH$ das Natriumammoniumphosphat NH_4NaHPO_4 entsteht, so leitet sich die Verbindung $(NH_4)_2O, V_2O_5, P_2O_5$ das Ammoniumvanadiumphosphat ab von dem sauer reagirenden Vanadiumphosphat durch Eintritt von Basis, und ist nicht das Salz einer Säure V_2O_5, P_2O_5, H_2O . Sie kann, was damit übereinstimmt, direct durch Versetzen der Lösung des Vanadiumphosphats mit wenig Ammoniak abgeschieden werden.

Die Verbindungen $R_2O, 2V_2O_5, P_2O_5$ sind nun nicht mehr als Salze einer anderen unbekanntten Säure $2V_2O_5, P_2O_5, H_2O$ aufzufassen, sondern als Doppelverbindungen von Vanadiumphosphaten mit Alkalivanadaten:



welche Ansicht darin ihre Bestätigung findet, dass hier wieder in ähnlicher Weise wie bei den Vanadinwolframiaten die Synthese aus den beiden Componenten möglich ist.

Auch die Erklärung der anscheinend complicirten Formel der Purpureverbindungen fällt nun nicht schwer. Im Sinne der Gleichung: $7R_2O, P_2O_5, 12V_2O_5 + xaq = 2R_2O, H_2O, P_2O_5 + 5R_2O, 12V_2O_5 + (x-1)aq$ sind sie als Doppelverbindungen von saurem Phosphat und saurem Vanadat aufzufassen, und auch ihre Synthese lässt sich in diesem Sinne bewerkstelligen.

Dass sämmtliche hier angeführten Körper durch einen Ueberschuss von Alkali in ein Gemenge der Alkalisalze beider Säuren zersetzt werden, ist aus dem Gesagten ohne Weiteres verständlich¹⁾.

Die in dieser Arbeit, welche fortgesetzt und später an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden wird, und die in der vorstehenden entwickelten Gesichtspunkte lassen sich nun vortheilhaft zur Beurtheilung sämmtlicher complexen anorganischen Verbindungen verwerthen, wie dies in einer später erscheinenden Arbeit des Einen von uns dargethan werden soll.

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

234. Rudolph Fittig und Gordon Parker: Ueber die Condensation von Ketonensäuren mit zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XXII, 2104) haben wir in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass die Brenztraubensäure sich mit bernsteinsaurem Natrium leicht vereinigen lasse und dabei eine sehr schön krystallisirende mit Wasserdämpfen flüchtige Säure $C_6H_6O_3$ entstehe. Bei der Fortsetzung dieser Versuche, welche durch Krankheit des Einen von uns in unliebsamer Weise verzögert wurde, hat sich nun sofort herausgestellt, dass diese Verbindung $C_6H_6O_3$, die wir aus ihrem Calciumsalz abgeschieden hatten und die in wässriger Lösung stark sauer reagirt, dennoch keine Säure, sondern das Anhydrid einer zweibasischen Säure und zwar nichts Anderes als Pyrocinchonsäure-

Anhydrid,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CO} \end{array} \text{O},$$
 ist. Die von uns loc. cit. angege-

benen Eigenschaften und auch der Siedepunkt 223° stimmen genau mit den Angaben von Roser²⁾ und Rach³⁾ über das Pyrocinchonsäure-Anhydrid überein, und wir haben auch aus unserem Körper das Baryum-, Calcium- und Silbersalz der entsprechenden zweibasischen Säure bereitet und analysirt.

¹⁾ Zu ganz entsprechenden Ergebnissen hat eine erneute durch Hrn. Schmitz-Dumont angestellte Untersuchung der Berzelius'schen und Fernandez'schen Arsenvanadinsäure geführt, über die später berichtet werden soll.

²⁾ Diese Berichte XV, 1318.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 35.