

197. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren ¹⁾).

IV. Die sogen. molybdänvanadinsäuren Salze von C. Friedheim und M. Liebert.

(Eingegangen am 17. April.)

Die vielfachen sich bei den Verbindungen des Wolframs und Molybdäns zeigenden Analogien liessen erwarten, dass ähnlich wie bei den Wolframvanadaten auch bei den Molybdänvanaten sich Anhaltspunkte dafür finden lassen würden, dieselben nicht als Salze sogen. »complexer« Säuren, sondern als Doppelsalze aufzufassen.

Angaben über hierher gehörende Körper sind zuerst von Gibbs ²⁾, später in Anlehnung an dessen Untersuchungen von Milch ³⁾ gemacht worden. Sie beschreiben die folgenden Verbindungen:

1. $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$, V_2O_5 , 6MO_3 + 5 aq. G.
2. $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $2\text{V}_2\text{O}_5$, 4MO_3 + 7 aq. M.
3. $8(\text{NH}_4)_2\text{O}$, V_2O_5 , 18MO_3 + 15 aq. G.
4. $10(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5$, 24MO_3 + 10 aq. M.
5. 5BaO , $2\text{V}_2\text{O}_5$, 16MO_3 + 29 aq. G.
6. 3BaO , $2\text{V}_2\text{O}_5$, 6MO_3 M.
7. $\begin{matrix} 15\text{BaO} \\ 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 6\text{V}_2\text{O}_5, \\ 36\text{MO}_3 \end{matrix} \right. \text{M.}$

nicht aber solche, welche, nur Vanadinsäure und Molybdänsäure enthaltend, nach den bisher für diese Körper geltenden Anschauungen als freie complexe Molybdänvanadinsäuren, von denen sich jene ableiten lassen, zu bezeichnen wären, obgleich das vielfach wechselnde Verhältniss in der Molekülanzahl beider Säuren zu einander ($\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3 = 1:2, 1:6, 1:8, 1:12, 1:18$) die Existenz einer ganzen Reihe von solchen erwarten lassen sollte.

Beide Autoren erhielten die aufgeführten Verbindungen entweder durch Einwirkung von Molybdänsäure auf normales Ammonvanadat (1, 2 und 3) oder durch die von Vanadinsäure auf saures Ammoniummolybdat (4), die Barytverbindungen durch Umsetzen der hierbei entstehenden Producte mittels Baryumchlorid, widersprechen sich jedoch in ihren Angaben zum grössten Theile.

Eine auch auf einige Kaliverbindungen ausgedehnte Wiederholung der Versuche, bei welchen nach früher von dem einen von uns entwickelten Gesichtspunkten ⁴⁾ das Augenmerk auf sämtliche bei den Reactionen entstehenden Producte gelenkt werden musste, ergab die in folgender Uebersicht zusammengestellten Resultate ⁵⁾:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1505, 1530 und 2600.

²⁾ Amer. Chem. Journ. V, 369, ein Auszug diese Berichte XVI, 3062.

³⁾ Dissertation, Berlin 1887. ⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1505, 1506.

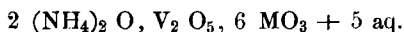
⁵⁾ Die analytischen und experimentellen Details für die in der Tabelle niedergelegten Ergebnisse finden sich bei: Liebert, Beiträge zur Kenntniss der sogen. Vanadin-Molybdänsäure. Dissertation, Halle 1891.

Es wurde behandelt		Produkte der Einwirkung beider Körper auf einander			
mit		1.	2.	3.	4.
1	$(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$	$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3$ + 11 aq, schwach gelbliche, leicht lösliche Nadeln.	$(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{aq}$, rothe, rhomboëdrische Krystalle	—	—
2	$(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$	Ausgeschiedenes Vanadinsäurehydrat.	Im Ueberschuss gelöstes Molybdänsäurehydrat.	$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$ + 10 aq, gelbe, ziemlich leicht lösliche Krystalle.	—
3	$\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$	Ausgeschiedenes Vanadinsäurehydrat.	$5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$ ziemlich schwer lösliche, gelbe Krystalle.	—	—
4	$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{MO}_3$	Ausgeschiedenes Molybdänsäurehydrat.	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3$ ziemlich schwer lösliche, gelbe Krystalle.	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3$ + 7 aq, schwach gelbliche, glänzende Nadeln.	—
5	$5\text{K}_2\text{O}, 12\text{MO}_3$	do.	$2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3 + 6\text{aq}$, schwer lösliche gelbe Krystallaggregate.	—	—
6	$\text{K}_2\text{O}, \text{MO}_3$	do.	$5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$ wie unter 3.	$3\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3 + 8\text{aq}$, gelblich weisse, sehr leicht lösliche Nadeln.	$\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{aq}$, rothe rhombo- edrische Krystalle.
7	$5\text{BaO}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$	} BaCl_2 in der Kälte	} $7\text{BaO}, 3\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MO}_3$ + 36 aq, gelbe, schwer lösliche Krystalle.	—	—
b	$2\text{BaO}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3$			—	—

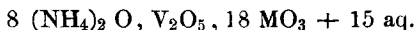
Während Milch und Gibbs den äusseren Verlauf der Reaction bei der

Einwirkung von Molybdänsäure auf normales
Ammoniumvanadat

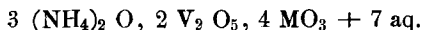
— sofortiges Eintreten einer Gelbfärbung der Lösung — in gleicher Weise beschreiben, erhalten sie doch schliesslich verschiedene Producte: Ersterer nach anhaltendem Kochen gelbe Krystalle von der Zusammensetzung:



und beim Unterbrechen des Verfahrens, sobald die leichte Lösbarkeit der Molybdänsäure nachlässt, den Körper

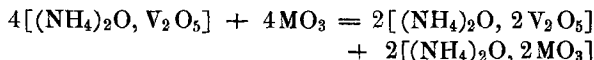


tafelförmige grünliche Krystalle ¹⁾, während Milch beim Arbeiten auf dem Wasserbade — also annähernd unter den gleichen Bedingungen wie Gibbs beim letzten Versuche — nadelförmige Krystalle



erhält.

Verfährt man nach den Angaben von Milch, so scheidet sich zwar, bis auf den Wassergehalt mit seinen Resultaten übereinstimmend, der von ihm beschriebene Körper $3 (\text{NH}_4)_2 \text{O}, 2 \text{V}_2 \text{O}_5, 4 \text{MO}_3 + 11 \text{aq.}$ aus der intensiv rothen Lösung in schwach gelben, durch Absaugen und Trocknen auf porösem Prozellan zu reinigenden Krystallen aus, aber dieser ist nicht der einzige bei der Reaction entstehende. Wie sich schon beim Vergleich des Verhältnisses von Basis zu Vanadinsäure in dem angewendeten Ausgangsmaterial ($(\text{NH}_4)_2 \text{O} : \text{V}_2 \text{O}_5 = 1 : 1$) und in dem erhaltenen Körper ($(\text{NH}_4)_2 \text{O} : \text{V}_2 \text{O}_5 = 3 : 2$) ergibt, muss eine vanadinreichere Verbindung in der Mutterlauge vorhanden sein, und es gelingt in der That, nach starker Concentration derselben über Schwefelsäure und einigen weiteren Ausscheidungen des bereits erwähnten Productes in rothen, molybdänsäurefreien Krystallen Ammoniumbivanadat aus ihr zu erhalten. Damit ist die Einwirkung der Molybdänsäure auf das normale Ammonvanadat festgestellt: demselben wird unter Bildung eines sauren Vanadats Basis entzogen; im Sinne der Gleichung:

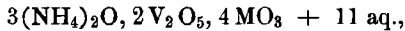


¹⁾ Es sei gleich hier erwähnt, dass dieser Körper nicht wieder erhalten wurde; sämtliche hierhergehörenden Verbindungen sind ursprünglich mehr oder weniger gelb, bei Zutritt reducirender Agentien (z. B. Staub) jedoch, wie alle Molybdate, grün bis blau gefärbt. Die Angabe Gibbs' lässt also darauf schliessen, dass eine niedere Sauerstoffverbindung vorlag.

entsteht Ammoniumdivanadat und -dimolybdat, die aber zum Theil weiter auf einander einwirken: ein Molekül der ersteren verbindet sich mit zwei Molekülen des letzteren zu dem Doppelsalz oder der isomorphen Mischung:



das ist aber nichts anderes, als das bisher „complex“ genannte Salz:



dessen Bildungsweise vollständig analog der anderer Doppelsalze verläuft¹⁾ oder derjenigen basischer Verbindungen durch Einwirkung von Wasser auf neutrale Salze, beispielsweise der des basisch schwefelsaurem Queksilberoxyduls nach der Gleichung:



wobei ja auch eine Zersetzung und darauf gleichzeitige Vereinigung der Zersetzungsproducte stattfindet.

Bei der Bereitung des von Milch beschriebenen Salzes kann eine weitergehende Zersetzung des Ammonvanadats, welches beim Kochen leicht Ammoniak verliert und in saures, unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat weiter zerfallendes Vanadat übergeht, nicht eintreten: Wohl aber ist dies der Fall, wenn man nach den Angaben von Gibbs die Molybdänsäure in die kochende Lösung des Vanadats einträgt: zunächst wird diese auch hierbei unter Gelbfärbung der Lösung leicht aufgenommen, allmählich jedoch geht dies langsamer von Statten und der Versuch muss stundenlang fortgesetzt werden, bis dies sein Ende erreicht hat. Im Rückstand findet sich hier ausgeschiedene Vanadinsäure, das Filtrat lässt von Zeit zu Zeit Molybdänsäure fallen — eine bereits von Gibbs gemachte Beobachtung²⁾ — und aus der canariengelben Lösung scheiden sich nur Krystalle aus, welche 10 pCt. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 14.4 pCt. V_2O_5 , 68.45 pCt. MO_3 und 7.15 pCt. H_2O enthalten. Diese Werthe könnten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu zwei Formeln führen:

	Gefunden	Berechnet für 5 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 2 V_2O_5 , 12 MO_3 + 10 aq.	Berechnet für 7 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 3 V_2O_5 , 18 MO_3 + 15 aq.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	10.00	10.27	9.65 pCt.
V_2O_5	14.40	14.41	14.51 »
MO_3	68.45	68.21	68.68 »
H_2O	7.15	7.11	7.16 »

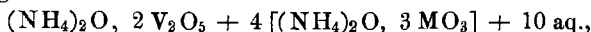
Berücksichtigt man jedoch, dass die Ammoniakbestimmung mit grösserer Schärfe als die der anderen Componenten ausgeführt werden kann, so verdient die erstere Annahme den Vorzug, die auch ferner

¹⁾ s. früher erwähnte Beispiele d. Ber. XXIII, 1530.

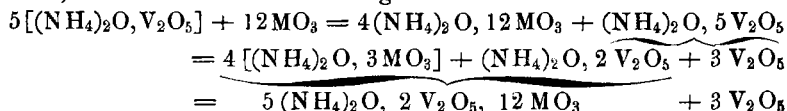
²⁾ — in this case is a tendency to a kind of supersaturation, a large excess of MO_3 being dissolved and separating from the liquid on cooling.

in der ganz unzweideutigen Analyse der gleich zu besprechenden, in analoger Weise erhaltenen Kaliumverbindung eine weitere Stütze findet.

Auch die Natur der Verbindung $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3 + 10\text{aq.}$ lässt sich nun einfach, ohne annehmen zu müssen, sie sei das Salz einer freien complexen Säure $5\text{H}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$, erklären: Die Ausscheidung der Vanadinsäure bei der Reaction beweist, dass auch in diesem Falle die Molybdänsäure basisentziehend gewirkt hat, entweder dieselbe direct verdrängt oder durch Bildung saurer Ammonvanadate und deren beim Kochen eintretende Zersetzung deren Ausscheidung herbeigeführt hat, und man hat nur die Formel des Körpers zu zerlegen in

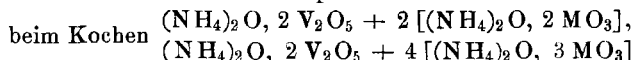


um zu erkennen, dass auch er als ein Doppelsalz betrachtet werden kann, welches nach der Gleichung

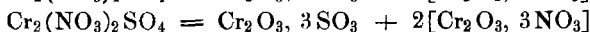
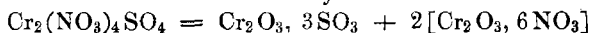


durch Zersetzung des gebildeten Vanadats unter Ausscheidung von Vanadinsäurehydrat und Vereinigung der gebildeten Componenten als einziges lösliches Product neben jenem bei der Reaction entstanden ist.

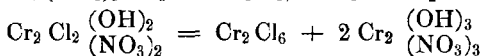
Dass bei niederer Temperatur



bei Anwendung gleicher Ausgangskörper gebildet wird, hat darin seinen Grund, dass im letzteren Falle eine weitere Einwirkung der Molybdänsäure stattfindet, also ein saureres Product entstehen muss: Das Dimolybdat wird eben in Trimolybdat übergeführt, und Analogien dafür, dass sich, wie hier, derselbe Körper mit verschiedenartigen an deren zu Doppelverbindungen vereinigt, sind durchaus nicht selten: Erinnerung sei hier an den gewöhnlichen Chromalaun $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 24\text{aq.}$ und an den durch Behandlung dessen concentrirter Lösung mit Alkohol¹⁾, daraus entstehenden Körper $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{S}_2\text{O}_9$, an die Existenz von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbHPO}_4$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ²⁾, ferner an die von Schiff³⁾ beschriebenen Verbindungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Chromoxyd bezw. Chromchlorid.



und



1) Graham-Otto, V. Aufl., Band 2, IV. Abth., S. 231.

2) ibid. S. 1202.

3) Ann. Chem. Pharm. 124, 174.

Beide Vanadinmolybdate müssen sich, wenn die oben entwickelte Ansicht richtig ist, d. h. die zweite einer weiteren Einwirkung der Molybdänsäure auf das Ausgangsproduct ihre Entstehung verdankt, in einander überführen lassen. Dies ist der Fall: man hat nur nöthig, das Milch'sche Salz mit Molybdänsäure zu kochen, um neben Vanadinsäurehydrat das zweite entstehen zu sehen, oder zur Lösung des letzteren Ammoniak hinzuzugeben, um zu dem entgegengesetzten Ergebniss zu gelangen¹⁾.

In ganz analoger Weise verläuft die

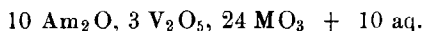
Einwirkung von Molybdänsäure auf eine kochende Lösung von Kaliumvanadat.

Auch hierbei entsteht unter Abscheidung von Vanadinsäure der Körper $5 K_2O, 2 V_2O_5, 12 MO_3 + 12 aq.$, der nach den entwickelten Gesichtspunkten als $K_2O, 2 V_2O_5 + 4 (K_2O, 3 MO_3)$ zu betrachten ist.

Eine weitere Stütze findet diese Auffassung in den bei der

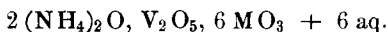
Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniummolybdate erhaltenen Resultaten.

Von Gibbs wird diese Reaction nur als für die Bildung der Vanadinmolybdate geeignet erwähnt, während Milch beim Kochen von saurem Ammoniummolybdat mit Vanadinsäure ein gelbes krystallinisches Product



aus der gefärbten Lösung erhielt.

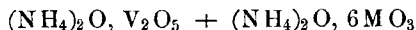
Es gelang nicht, einen derartigen Körper — die von Milch gemachten Angaben lassen sich auch auf ein vorliegendes Gemenge deuten — zu erhalten, dagegen wurde auch hier Molybdänsäure ausgeschieden, worauf hintereinander aus der tiefgelb gefärbten Lösung die Verbindungen



und $2 (NH_4)_2O, V_2O_5, 4 MO_3 + 7 aq.$

— letztere aus der stark eingeengten Mutterlauge — auskrystallisirten. Färbung der Lösung und Abscheiden der Säure beweisen, dass auch hier die Vanadinsäure basisentziehend wirkt.

Die Formeln sind jedoch nur der einfachste Ausdruck der Analyse: Sie könnten zerlegt werden in

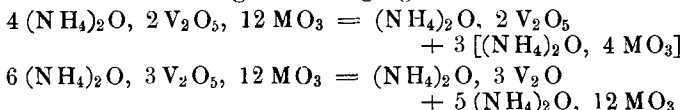


und $(NH_4)_2O, V_2O_5 + (NH_4)_2O, 4 MO_3,$

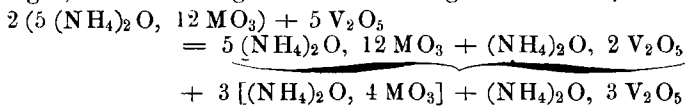
¹⁾ Das Gibbs'sche Salz 2 entspricht in seinen Eigenschaften vollständig, in seiner Zusammensetzung so nahe dem zuletzt erwähnten, dass beide für identisch anzusprechen sind; die damals unvollkommenen analytischen Methoden bedingten die abweichenden Werthe.

gegen welche Annahme jedoch der Umstand spricht, dass beim Zusammenbringen normaler Vanadate mit sauren Molybdaten sofort eine Gelbfärbung der Lösung eintritt¹⁾, d. h. saures Vanadat gebildet wird, also normale Vanadate neben sauren Molybdaten nicht bestehen können²⁾.

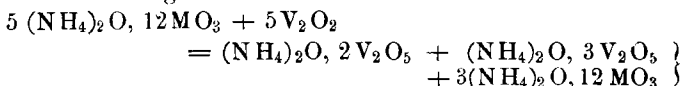
Dagegen ergibt sich bei Verdoppelung, bezw. Verdreifachung der Formeln auch hier eine glatte Zerlegung:



und demgemäss wäre der Verlauf der Reaction auch hier derartig zu erklären, dass verschiedene saure Vanadate gebildet werden, die sich mit den gleichzeitig entstehenden Molybdaten zu Doppelverbindungen vereinigen, wie durch folgendes Schema ausgedrückt wird³⁾:



Die Vanadinsäure entzieht einem Theil des sauren Molybdates Basis unter Bildung zweier saurer Vanadate:



von denen das erstere sich mit einem zweiten Molekül des angewendeten Molybdats, das zweite sich mit dem gebildeten Tetramolybdat zu dem Doppelsalz vereinigt⁴⁾.

¹⁾ Aus solchen Lösungen krystallisirt das Milch'sche Salz aus: ein weiterer Beweis für dessen doppelsalzartige Natur.

²⁾ Vergl. die vollständig entsprechenden Erscheinungen bei der Einwirkung normaler Vanadate auf saure Wolframate (diese Berichte XXIII, 1513).

³⁾ Hier und auch in der Tabelle ist die Zusammensetzung des gewöhnlichen sauren Ammonmolybdates durch die Formel $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{MO}_3 + 7\text{aq.}$ anstatt, wie es meistens geschieht, durch $3(\text{NH}_4)_2\text{O}_2, 7\text{MO}_3 + 4\text{aq.}$ ausgedrückt. Die bisher bei der Analyse des Salzes erhaltenen Werthe berechtigten ebenso zu der ersten Annahme: dann entspricht das Salz dem gewöhnlichen wolframsauren Ammon. Ich bin damit beschäftigt, die vorhandenen Analysen revidiren zu lassen und komme später auf diesen Gegenstand zurück. Fr.

⁴⁾ Auch die Einwirkung von Molybdansäure auf normales, durch Versetzen des sauren Salzes mit der berechneten Menge Basis hergestelltes Ammonmolybdat wurde untersucht, doch lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob das hierbei erhaltene, nicht gut krystallisirte Salz $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{MO}_3 + 8\frac{1}{2}\text{aq.}$ eine einheitliche Verbindung war, und da sich überdies die Lösung des normalen Ammoniummolybdates schon an der Luft zersetzt [Gmelin-Kraut II, 2, 194], kann dies Ergebniss nicht zur Beurtheilung der vorliegenden Frage herangezogen werden.

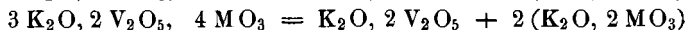
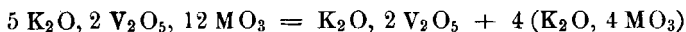
Die

Einwirkung von Vanadinsäure auf Kaliummolybdate verläuft in ähnlicher Weise.

Bei der Anwendung des sauren Salzes gelang es nicht, das zweite sehr leicht lösliche Product zu fassen, wohl aber ist das erste dem Ammoniumsalz vollständig entsprechend



zusammengesetzt, und die schliesslich ausgeführte Untersuchung der Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Kaliummolybdat ergab weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit dieser Auffassung, denn hier entstanden nacheinander die Körper:



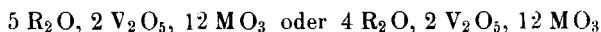
und schliesslich sogar Kaliumbivanadat



also ausser dem bereits beschriebenen Kaliumsalz das dem Milch-schen Ammonsalz entsprechende, d. h. andere Producte als bei der Anwendung des sauren Salzes, wodurch bewiesen wird, dass je nach der Natur der Ausgangsproducte verschiedene Doppelsalze erhalten werden, die Bildung der sogen. complexen Salze also in ganz gleicher Weise verläuft, wie die der sauren Salze mehrbasischer Salze, z. B. der Phosphorsäure und der Jodsäure¹⁾.

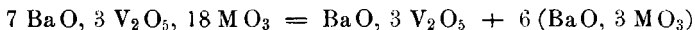
Die

Umsetzung der Verbindungen mit Baryumchlorid verläuft, gleichgültig, ob der Körper



angewendet wird, falls man mit verdünnter Lösung in der Kälte arbeitet, stets derartig, dass sich in schönen gelben Krystallen der Körper $7 \text{BaO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 18 \text{MO}_3 + 36 \text{aq.}$ abscheidet, wogegen die oben erwähnten Verbindungen 5, 6 und 7 nicht zu erhalten waren.

Auch diese Verbindung lässt sich, da



ist, als Doppelverbindung oder isomorphe Mischung von Trimolybdat und -vanadat auffassen. Dass nicht die den angewendeten Alkali-verbindungen entsprechenden Barytverbindungen entstehen, darf nicht Wunder nehmen, denn auch Radau²⁾ und Manasse³⁾ haben beim Umsetzen von sauren Vanadaten mit Metall- bzw. Erdalkalisalzen nicht Verbindungen mit entsprechenden Sättigungsstufen erhalten, und

¹⁾ S. die Beispiele dieser Bericht XXIII, 1529.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 251, 114. Dissertation, Berlin 1888.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 240, 57. Dissertation, Berlin 1886.

soweit die spärlich vorhandenen Angaben erkennen lassen, scheinen auch die Molybdate sich ähnlich zu verhalten, z. B. entsteht bei der Zersetzung des sauren Ammonsalzes mittels Baryumchlorid dem Anschein nach nicht das entsprechende Baryumsalz¹⁾.

Sämmtliche Versuche, welche die

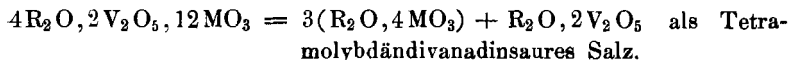
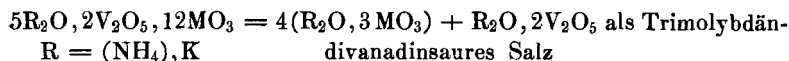
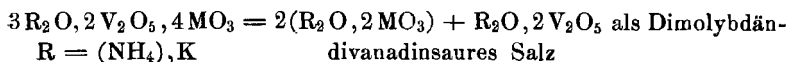
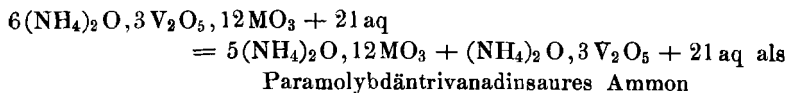
Darstellung einer freien Säure

zum Zweck hatten, scheiterten.

Mittels Zersetzung der durch Fällen der Alkaliverbindungen mit Quecksilberoxydulnitrat dargestellten Quecksilberverbindungen mit nicht überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder der Barytverbindung durch Schwefelsäure liessen sich wohl Vanadin- und Molybdänsäure enthaltende Lösungen gewinnen, aber diese zersetzen sich in der Wärme sofort, beim freiwilligen Verdunsten allmählich, unter Ausscheidung der Säuren, verhalten sich also wie die sogenannten löslichen Säuremodifikationen.

Bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen konnte somit zwar nur eines der früher beschriebenen Producte, wohl aber eine ganze Reihe bisher unbekannter erhalten werden. Geht man von entsprechenden Kali- und Ammonsalzen aus, so haben diese gleiche Zusammensetzung, welche, in jedem Fall auf bekannte Sättigungsstufen beider Säuren zurückführbar, zusammengehalten mit der Bildungsweise auch diese Verbindungen als Doppelsalze erkennen lässt.

Es ist zu bezeichnen:



Diese Resultate entsprechen vollständig den bei der Untersuchung der Vanadinwolframate gewonnenen, ja, das durch Einwirkung der Vanadinsäure auf saures Ammoniummolybdat gebildete Salz gleicht in seiner Zusammensetzung genau dem unter gleichen Bedingungen aus parawolframsaurem Ammon entstehenden $5(\text{NH}_4)_2, 12\text{WO}_3$

¹⁾ Svanberg und Struve, Jahresbericht 1847 und 1848, S. 408 geben dem so erhaltenen Barytsalz die Formel $2\text{BaO}, 5\text{MO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. Wahrscheinlich entsteht jedoch hierbei ein Gemenge.

+ $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $3 \text{V}_2\text{O}_5$, dem parawolframtrivanadinsäuren Ammon. Während im Uebrigen bei den Wolframiaten meistens das Trivanadat als zweite Componente auftritt, ist diese bei den Molybdaten das Divanadat: So entsteht bei dem angezogenen Versuch als zweites Product bei der Wolframsäure das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $3 \text{V}_2\text{O}_5 + 3[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{WO}_3]$, bei der Vanadinsäure dagegen $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $2 \text{V}_2\text{O}_5 + 3[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MO}_3]$, also auch hier die den Metawolframiaten entsprechende Sättigungsstufe der Molybdänsäure.

Die bei den bisher mitgetheilten vier Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse führen zu der folgenden Eintheilung der besprochenen sogenannten complexen Salze:

In eine Kategorie — hier sind die freien Doppelsäuren unbekannt — gehören die wolfram- und molybdänvanadinsäuren Salze und die sogenannten Purpureophosphorvanadate. Sie sind als Doppelsalze aufzufassen, und ihnen schliesst sich unzweifelhaft eine ganze Reihe hierher gehörender Körper an: So beschreibt Gibbs nicht weniger als ca. sechzig verschiedenartige Verbindungen, in denen neben Molybdänsäure bezw. Wolframsäure und Basis vorhanden ist je eine der verschiedenen Säuren des Phosphors, As_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , oder V_2O_4 oder sogar mehrere derselben gleichzeitig, deren sogenannte freie Säuren jedoch unbekannt sind. Eine weitere Untersuchung wird auch sie zweifelsohne als Doppelsalze erkennen lassen.

Zwar sind die bekannten Salze, die sich von mehr als einer Säure ableiten, in der Regel isomorphe Mischungen, deren einzelne Salze und Säuren analog konstituirt sind — z. B. Sulfate, Seleniate und Chromate — Perchlorate, Perjodate und Permanganate — während bei den sogen. complexen Salzen dies meistens nicht der Fall ist, bezw. verschiedene Sättigungsstufen miteinander verbunden sind, doch darf man nicht übersehen, dass auch im Uebrigen bereits Doppelsalze von Säuren ungleicher Constitution — Jodate mit Sulfaten¹⁾ und Chloriden²⁾ u. s. w. — beschrieben sind, denen sich als bekanntestes wohl das Schweinfurter Grün, arsenig-essigsäures Kupferoxyd, anschliesst. Auch im Mineralreich finden sich derartige Verbindungen mit mehreren nicht gleich constituirten Säuren, so Phosphorsäure und Schwefelsäure im Diadochit, Phosphorsäure und Chromsäure im Laxmannit, Niobsäure und Titansäure im Dysanalyt, Polymignyt, Aeschynit, Polykras und Euxenit, Niobsäure und Kieselsäure im Wöhlerit, Kieselsäure und Schwefelsäure im Nosean und Havyn, Kieselsäure und Vanadinsäure (Arsensäure) im Ardennit, schliesslich Phosphorsäure und Salzsäure in der bekannteren Apatitgruppe.

1) Rammelsburg, Pogg. Ann. 97, 96.

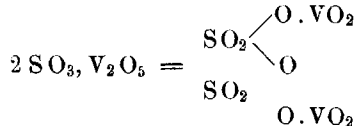
2) Rammelsburg, Pogg. Ann. 97, 92.

In eine zweite Klasse sogenannter complexer Säuren gehören Phosphor- und Arsenvanadinsäure und die sich von diesen ableitenden Körper. Hier sind Verbindungen, die nur Phosphorsäure bez. Arsensäure und Vanadinsäure enthalten, also die sogenannten freien complexen Säuren, jedoch stets nur je eine, bekannt: In ihnen wie in den übrigen basishaltigen steht jedoch die Molekülzahl beider Säuren in sehr einfachem Verhältniss zu einander und sind sie sämmtlich als Salze der Phosphorsäure bez. Arsensäure, in welchen das Vanadin-pentoxyd nicht mehr als Säure sondern als Basis fungirt, also als Vanadiumphosphat bez. -arseniat oder als Alkalivanadiumphosphat bez. -arseniat aufzufassen.

Analogien für einen derartigen Wechsel in dem Charakter ein und derselben Verbindung sind ja zahlreich vorhanden. Wie das Aluminiumhydroxyd bald — in den Aluminaten — sich starken Basen gegenüber als schwache Säure, bald — in den Aluminiumsalzen — sich als Basis zeigt, so auch das Vanadinpentoxyd. Wirkt eine Basis auf dasselbe ein, so entstehen Vanadate, mit Säuren dagegen Vanadiumsalze, im vorliegenden Falle Phosphate und Arseniate.

Man sollte daraus schliessen, dass bei Einwirkung anderer Säuren auf Vanadinsäure deren basischer Charakter gleichfalls zum Ausdruck kommt, und so weist auch schon Berzelius darauf hin¹⁾, dass verdünnte Salpetersäure Vanadinsäure zu »salpetersaurer Vanadinsäure« löse und eine erneute von Münzing angestellte Untersuchung der von Berzelius²⁾ aufgefundenen von Fritzsche³⁾ und Gerland⁴⁾ weiter erforschten Verbindungen der Vanadinsäure mit der Schwefelsäure⁵⁾ lässt auch diese zweifelsohne als Vanadiumsulfate erscheinen. — Als am besten beschrieben können die beiden Körper $V_2O_5, 2SO_3$, »schwefelsaures Vanadinpentoxyd« genannt, und der als »Doppelsalz« bezeichnete $K_2O, V_2O_5, 2SO_3 + 6aq$, von Münzing als $\left. \begin{array}{l} KVO_3 \\ K_2SO_4 \end{array} \right\} + 9aq$ betrachtet, gelten.

Der erstere ist unzweifelhaft als Vanadiumpyrosulfat



aufzufassen; der letztere, einfacher als dies von Münzing geschehen,

¹⁾ Lehrbuch, V. Aufl. III, 1057.

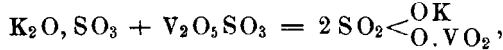
²⁾ Poggendorff's Annalen 22, 39.

³⁾ Journ. pract. Chem. 53, 93.

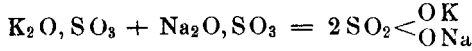
⁴⁾ Diese Berichte XI, 98.

⁵⁾ Inauguraldissertation, Berlin 1889.

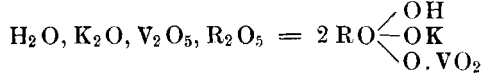
als Vanadium-Kaliumsulfat betrachtet, also als



entspricht vollständig dem Natrium-Kaliumsulfat



aber auch, was von besonderem Interesse ist, den früher beschriebenen Alkalivanadiumphosphaten bezw. Arsenaten (P oder As = R):



Letztere sind daher ebenso wenig, als jene, als Salze »complexer« Säuren zu betrachten ¹⁾).

$\text{V}_2\text{O}_4, 2\text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3$
Vanadylsulfat	Vanadiumsulfat
$\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_4$	$\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5$
Kaliumdihypovanadat	Kaliumdivanadat

Auch ein Vanadylphosphat existirt. s. Graham-Otto, V. Aufl. II, 2. S. 1212.

Die dritte bisher noch nicht besprochene Klasse von »complexen« Verbindungen enthält »Salze«, in denen die Molekülzahlen beider Säuren in sehr ungleichem Verhältniss zu einander stehen, für welche auch die entsprechenden freien Säuren bekannt sind. Hierher gehören z. B. die Kieselwolframate Marignac's, die Arsenmolybdate, ferner Phosphorwolframate und -molybdate, von denen als bekannteste Verbindung das für die Bestimmung der Phosphorsäure so wichtige Ammoniumphosphormolybdat $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MO}_3$ zu nennen ist. Mit diesen Verbindungen werden sich die nächsten Mittheilungen zu beschäftigen haben.

Berlin, im April 1891.

II. Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Auch das Vanadintetroxyd verhält sich theils wie eine Base, theils wie eine Säure; die Verbindungen entsprechen vollständig denen der Vanadinsäure:

Nächste Sitzung: Montag, 27. April 1891, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.