

Die leichte Verwandlung der Isoarabinsäure in Weinsäure schliesst aus, dass das Ferrosulfat auf Weinsäure bei der Temperatur des siedenden Wasserbades eine Reducationswirkung ausübt, es ist ferner, entgegen der Ansicht Ballo's, ausgeschlossen, dass die Isoarabinsäure in einer näheren Beziehung zu den Kohlenhydraten steht als die Weinsäure selbst. Einen Beitrag zur Kenntniss der Rolle des Eisens im Chlorophyll liefert die Arbeit Ballo's ebensowenig wie sie als eine Stütze der Liebig'schen Theorie der Zuckerbildung in den Pflanzen betrachtet werden kann.

Der leichte Uebergang der Isoarabinsäure in Weinsäure lässt ferner vermuthen, dass sie durch esterartigen Zusammentritt zweier oder mehrerer Moleküle Weinsäure entstanden ist, wobei dann dem Ferrosulfat eine wasserentziehende Wirkung zuzuschreiben wäre. Wir überlassen Ballo, die näheren Beziehungen seiner Säure zur Weinsäure festzustellen. Da die Ballo'sche Säure mit der Arabinsäure nicht die geringste Aehnlichkeit hat, so ist zu wünschen, dass die Bezeichnung »Isoarabinsäure« durch eine andere ersetzt wird.

286. F. Kehrmann und M. Freinkel: Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren II.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juni).

Am Schlusse unserer I. Abhandlung¹⁾ haben wir mitgetheilt, dass die dort beschriebenen Salze der allgemeinen Formel $7 \text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{WO}_3$, welche aus den Phosphorduodeciwolframaten durch gemässigte Einwirkung alkalisch wirkender Basen oder Salze hervorgehen, durch starke Mineralsäuren in der Art gespalten werden, dass sich einerseits Salze der bekannten Phosphorduodeciwolframsäure, andererseits Salze einer neuen, in freiem Zustande darstellbaren Säure bilden. Bevor wir zur Mittheilung der gelegentlich der Untersuchung dieses Spaltungsvorgangs gemachten Beobachtungen übergehen, wollen wir die Beschreibung einiger noch von uns dargestellten und analysirten Salze der Formel $7 \text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{WO}_3$ vorausschicken.

Das in der I. Abhandlung bereits erwähnte Baryum-Silber-Doppelsalz entspricht der Formel $3 \text{Ag}_2\text{O} \cdot 4 \text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{WO}_3 + \text{aq}$.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2326.

- I. 1.2215 g lufttrockenes Salz verloren durch gelindes Glühen 0.1065 g Wasser und gaben 0.1530 g BaSO_4 , 0.1455 g AgCl und 0.0385 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
- II. 1.4990 g lufttrockenes Salz verloren 0.1285 g Wasser und gaben 0.1880 g BaSO_4 , 0.1430 g Ag^2) entspr. 1.1840 g AgCl^1) und 0.0465 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

für $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
WO_3	77.87		78.25	77.98 pCt.
P_2O_5	2.16		2.20	2.17 >
BaO	9.33		9.01	9.00 >
Ag_2O	10.62		10.55	10.85 >

für dieselbe Formel mit 34 Mol. Wasser	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
H_2O	8.54		8.71	8.57 pCt.

Das Kaliumsalz $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + 31\text{aq}$, welches ebenfalls in der I. Abhandlung erwähnt worden ist, kann in beliebiger Menge nach folgender Methode erhalten werden.

Eine Lösung von phosphorduodeciwolframsaurem Natrium wird mit überschüssigem Chlorkalium gefällt und der ausgewaschene und mit Wasser zum Sieden erhitzte Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Kalium tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat versetzt, bis noch ein kleiner Theil ungelöst bleibt. Das bis zur passenden Concentration eingedampfte Filtrat scheidet beim Erkalten einen grossen Theil des Salzes $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$ in farblosen durchsichtigen stark lichtbrechenden, oft blätterig angeordneten stumpfen Quadrat-Pyramiden aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch eine zweite etwas weniger reine Krystallisation. Zur Reinigung wird das mit kaltem Wasser abgewaschene Salz zweimal aus wenig lauwarmem umkrystallisirt.

- I. 4.0380 g verloren durch Glühen 0.3485 g Wasser und gaben 0.1345 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
- II. 3.1025 g verloren durch Glühen 0.2660 g Wasser und gaben 0.1010 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
- III. 3.1860 g wasserhaltiges Salz entspr. 2.9110 g entwässertes gaben 0.6045 g K_2SO_4 .
- IV. 2.3595 g wasserhaltiges Salz entspr. 2.1572 g wasserfreies gaben 0.4475 g K_2SO_4 .

¹) Als Metall und als Chlorsilber gewogen.

Berechnet		Gefunden			
für $7 \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{ WO}_3$		I.	II.	III.	IV.
P_2O_5	2.40	2.33	2.28	—	— pCt.
K_2O	11.14	—	—	11.21	11.20 »
WO_3	86.45	—	86.47	—	86.52 »
<hr/>					
99.99.					

Berechnet		Gefunden	
für dieselbe Formel mit 31 Mol. Wasser		I.	II.
H_2O	8.63	8.63	8.57 pCt.

Das Salz ist leicht löslich in kaltem und heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Seine Lösung reagirt neutral auf Lakmus und lässt sich längere Zeit kochen, ohne dass das Salz eine Veränderung erleidet. Versetzt man seine concentrirte wässrige Lösung mit Salzlösungen schwerer Metalle, so erhält man eine Reihe gut krystallisirender Doppelsalze.

Chlorbaryum erzeugt ein ziemlich schwerlösliches Kaliumbaryum-Doppelsalz, welches in gut ausgebildeten weissen oktaëdrischen Krystallen anschießt, deren Analyse folgende Resultate gab:

- I. 6.9770 g verloren durch Glühen 0.8465 g Wasser und gaben 1.2575 g BaSO_4 und 0.2120 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
- II. 6.3840 g verloren durch Glühen 0.7785 g Wasser und gaben 1.1430 g BaSO_4 und 0.1930 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
- III. 6.6595 g wasserhaltiges Salz entsprechend 5.8594 g wasserfreies Salz gaben 0.2380 g K_2SO_4 .
- IV. 5.5690 g wasserhaltiges Salz entsprechend 4.8898 g wasserfreies Salz gaben 0.1565 g K_2SO_4 .

Berechnet		Gefunden			
für $5 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ KaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{ WO}_3$		I.	II.	III.	IV.
P_2O_5	2.29	2.21	2.20	—	— pCt.
BaO	12.34	13.46	13.38	—	— »
K_2O	3.05	—	—	2.19	1.73 »

Berechnet für dieselbe Formel		Gefunden	
mit 48 Mol. Wasser		I.	II.
H_2O	12.13	12.13	12.19 pCt.

Die Analysen zeigen, dass das Verhältniss der Basen nicht einfach molecular ist. Einer ähnlichen Erscheinung sind wir bereits bei der Analyse des Baryum-Ammonium-Salzes begegnet. Das vorliegende Material reicht aber noch nicht aus, eine sichere Entscheidung darüber zu treffen, ob diese Doppelsalze in der That von wechselnder Zusammensetzung bezüglich des Verhältnisses der beiden vorhandenen Basen erhalten werden können, oder ob es sich nicht vielleicht um bestimmte Verbindungen constant zusammengesetzter Doppelsalze mit dem einen andern einfachen Komponenten derselben handelt.

Ein Kalium-Strontium-Salz erhält man durch Zusatz von überschüssigem Strontiumchlorid zu einer ganz concentrirten Lösung des K-Salzes und Verdunsten bei Zimmertemperatur in deutlich ausgebildeten, sehr löslichen spitzen Pyramiden, welche bisher nicht analysirt wurden.

Ein Kalium-Quecksilberoxyd-Salz krystallisirt auf Zusatz einer gesättigten Mercurichlorid-Lösung langsam in ziemlich leicht löslichen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln.

Ein Baryum-Quecksilber-Salz scheidet sich rasch in kleinen, schwer löslichen, glänzenden Kryställchen aus, wenn die heisse Lösung des Kalium-Quecksilbersalzes mit Baryumchlorid versetzt wird.

Ein Ammonium-Blei-Salz krystallisirt langsam aus, wenn die Lösung des Ammonium-Salzes mit überschüssigem Bleinitrat vermischt wird. Es bildet im Wasser sehr lösliche, gelblich-weiße, glänzende Aggregate prismatischer Krystalle. Die zuletzt beschriebenen Salze sind ebenfalls nicht analysirt.

Phosphorwolframsäure mit 21WO_3 .

Wie bereits mitgetheilt wurde, lässt sich die der vorstehend beschriebenen Salzreihe entsprechende Säure $7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{WO}_3$ nicht isoliren, weil dieselbe sofort in Phosphorduodeciwolframsäure und eine neue Säure zerfällt. Vorversuche haben gezeigt, dass sich das Kalium-Salz $7 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{WO}_3 + \text{aqua}$ sehr gut zum Studium dieser Zersetzung und zur Darstellung der Zersetzungsproducte eignet. Um die neue Säure, welcher nach den Analysen die Formel



zukommt, zu erhalten, verfährt man wie folgt:

Circa 100 g des Salzes $7 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22 \text{WO}_3 + \text{aqua}$ werden in wenig Wasser gelöst und mit mässig verdünnter Salzsäure bis zum deutlichen Ueberschuss derselben versetzt, die Flüssigkeit eben bis zum Sieden erhitzt und von dem ausgeschiedenen unlöslichen phosphorduodeciwolframsauren Kalium abfiltrirt. Das Filtrat scheidet bei 24 stündigem Stehen das normale Kaliumsalz der 21WO_3 -Säure neben einer kleinen Quantität Duodeci-Salz grossentheils in sechsseitigen durchsichtigen glänzenden Säulen ab, welche abgesaugt werden. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Zusatz von festem gepulvertem Chlorkalium gefällt werden.

Zur Darstellung der Säure muss zunächst das Kalium-Salz in das Ammonium-Salz verwandelt werden. Zu diesem Zwecke löst man es in möglichst wenig lauwarmem Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure und giesst die Lösung unter Umrühren in eine kalte concentrirte, stark überschüssige Salmiaklösung, der man ebenfalls einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat. Der noch etwas Kalium

enthaltende pulverige weisse Niederschlag wird nach dem Absaugen wieder in Wasser von etwa 80° gelöst, mit überschüssigem Chlorammonium und wenig Salzsäure in der beschriebenen Art gefällt und diese Operation im Ganzen wenigstens viermal wiederholt, wodurch ein vollkommen von Kalium befreites Präparat erhalten wird.

Man übergiesst jetzt das möglichst trocken gesaugte Ammoniumsalz in einer Kochflasche mit soviel einer Mischung von 3 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure, dass ein dicker Brei entsteht und erhitzt auf dem Asbesteller zum Sieden. Das Salz wird alsbald unter heftiger Gasentwicklung aufgelöst, indem das Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxydirt wird. Die klare Lösung wird soweit eingekocht, bis die Säure zu krystallisiren beginnt und die nach dem Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. Letztere wird gepulvert, durch Trocknen über Aetzkalk von der anhängenden Salpetersäure befreit, nochmals in ganz wenig Wasser gelöst und eingedampft, bis Krystalle erscheinen. Dieselben werden nach dem Erkalten durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse, welche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

- I. 4.4085 g wasserhaltige Säure entsprechend
 3.9330 g durch gelindes Glühen entwässerter Substanz gaben
 0.1745 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.111617 g Phosphorsäureanhydrid
 und
 3.821382 g WO_3 .
- II. 3.6970 g wasserhaltiger Säure entsprechend
 3.2945 g entwässerter Substanz gaben
 0.1417 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.094027 g Phosphorsäureanhydrid und
 3.200472 g WO_3 .

Aus I. berechnet sich das Verhältniss $1 P_2O_5 : 20.95 WO_3$.

Aus II. berechnet sich das Verhältniss $1 P_2O_5 : 20.84 WO_3$.

	Ber. für P_2O_5 21 WO_3	Gefunden	
		I.	II.
P_2O_5	2.83	2.84	2.85 pCt.
WO_3	97.17	97.16	97.15 >
Ber. für 33 Moleküle Wasser			
H_2O	10.59	10.78	10.88 >

Diese neue dritte in freiem Zustande erhältliche Phosphorwolframsäure unterscheidet sich bedeutend von den beiden bisher bekannt gewordenen Säuren. Sie ist in Wasser fast in jedem Verhältnisse löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten über Schwefelsäure in concentrisch angeordneten, vierseitigen vollständig farblosen durch-

sichtigen prismatischen Krystallen, welche an der Luft unter Verlust von Krystallwasser trübe werden. Ihre Lösung kann wiederholt mit starker Salzsäure oder Salpetersäure abgedampft werden, ohne dass sich die Verbindung zersetzt. Von der Phosphorduodeciwolframsäure¹⁾ unterscheidet sie sich bestimmt durch ihre Unfähigkeit mit Kalium und Ammoniumsalsen in Wasser unlösliche Niederschläge zu erzeugen, von der Phosphorluteowolframsäure²⁾ durch Farbe, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform der Salze, ganz abgesehen von der abweichenden Zusammensetzung. Sie ist dreibasisch wie die beiden anderen Säuren.

Das Kalium-Salz, dessen Darstellung bereits beschrieben ist, entspricht der Formel $3 K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21 WO_3 + aq$. Es krystallisiert aus heisser verdünnter Salzsäure in allseitig ausgebildeten durchsichtigen anscheinend hexagonalen Prismen mit pyramidalen Zuspitzung, in der Form dem Bergkrystall ähnelnd. Es ist in reinem Wasser und in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, viel weniger in ganz verdünnter Salzsäure oder Chlorkaliumlösung. Die Lösung in reinem Wasser zersetzt sich beim Kochen unter Trübung und Ausscheidung eines weissen Niederschlags, wahrscheinlich phosphorduodeciwolframsaures Kalium, während gleichzeitig Phosphorsäure und Alkali in Freiheit gesetzt wird. Diese Zersetzung kann durch Zusatz von wenig Salzsäure oder Salpetersäure fast vollständig, aber doch nicht ganz verhindert werden. Durch festes Chlorkalium kann das Salz aus wässriger Lösung nahezu völlig abgeschieden werden. Die Analyse des aus lauwarmem Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure umkrystallisirten Salzes gab folgende Resultate:

- I. 1.2875 g verloren durch Glühen 0.1210 g Wasser und gaben 0.0490 g $Mg_2P_2O_7$
- II. 2.3410 g wasserhaltiges Salz entspr. 2.1210 g wasserfreies gaben 0.5785 K_2PtCl_6
- III. 3.9600 g wasserhaltiges Salz entspr. 3.5878 g wasserfreies gaben 0.9580 K_2PtCl_6 .

Ber. für $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
K_2O	5.32	—	5.28	5.17
P_2O_5	2.69	2.55	—	—
Ber. für 31 Mol. Wasser		Gefunden.		
H_2O	9.53	9.55		

Das Ammonium-Salz $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 + aq$, dessen Darstellung aus dem Kalium-Salz weiter oben mitgeteilt ist, wird zum Zwecke der Reinigung auf dem Saugfilter mit wenig kaltem

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2326.

²⁾ Diese Berichte XX, 1805. Annalen 245, 45.

Wasser zur Entfernung der salmiakhaltigen Mutterlauge gewaschen, sodann unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure in der eben ausreichenden Menge Wasser bei 50—60° aufgelöst und das Filtrat durch Abkühlen schnell zum Krystallisiren gebracht. Es scheidet sich so grösstentheils in kleinen glänzenden dünnen sechsseitigen Säulen aus, deren Analyse folgendes Resultat gab:

I. 4.4740 g entsprechend 3.9410 g geglühtes Salz gaben 0.1760 g $Mg_2P_2O_7 = 0.112576 \text{ g } P_2O_5$ und $3.828423 \text{ g } WO_3$.

II. 7.5790 g entsprechend 6.6905 g geglühtes Salz gaben 0.2965 g $Mg_2P_2O_7 = 0.189653 \text{ g } P_2O_5$ und $6.500846 \text{ g } WO_3$.

Aus I. berechnet sich $1 P_2O_5 : 20.81 WO_3$ }
 Aus II. berechnet sich $1 P_2O_5 : 20.98 WO_3$ } = $1 P_2O_5 : 21 WO_3$

Die zur Analyse verwendeten Quantitäten waren zum Zwecke möglichst genauer Bestimmungen des Verhältnisses von $P_2O_5 : WO_3$ durch langsam gesteigertes vorsichtiges Glühen bis zum constanten Gewicht von Ammoniak und Wasser vorher vollständig befreit worden. Das bei deutlich sichtbarer Rothgluth constant gewordene Salz verlor bei etwas gesteigerter Hitze nicht mehr an Gewicht.

Das krystallisirte Ammonium-Salz verhält sich beim Kochen mit Wasser wie das Kalium-Salz, indem sich die Lösung unter Zersetzung trübt. Es ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, nicht in gesättigter Salmiaklösung auflöslich, in Alkohol leicht löslich.

Das Silbersalz krystallisirt aus, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung der Säure mit einer concentrirten Silbernitratlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Es gleicht dem Kalium-Salz in Form und Löslichkeit und zersetzt sich noch leichter als dieses durch Kochen seiner wässerigen Lösung.

Um womöglich eine Bestätigung für die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung der neuen Säure und ihrer Salze und einen Einblick in den Mechanismus ihrer Bildung zu erhalten, haben wir versucht, den Zersetzungs Vorgang, welchem diese Verbindungen ihre Entstehung verdanken, quantitativ zu analysiren. Zu diesem Zwecke haben wir bisher zwei Analysen nach folgendem Verfahren ausgeführt, welche zur Orientirung dienen sollten.

Ungefähr 5 g des Salzes $7K_2O.P_2O_5.22WO_3 + aqu.$ wurden in wenig Wasser gelöst, die kochende Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und der ausgeschiedene Niederschlag von $3K_2O.P_2O_5.24WO_3$ abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit festem gepulvertem Salmiak vollkommen gesättigt. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag des Ammonium-Salzes der neuen Säure abfiltrirt, mit kalt gesättigter Salmiaklösung ausgewaschen, getrocknet, geglüht und ebenfalls ge-

wogen. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde zunächst etwas concentrirt, mit Ammoniak und Magnesia-Mixtur versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Falls ein geringer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat entstanden war, wurde derselbe abfiltrirt, auf dem Filter in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Fällung mit Ammoniak und Magnesia-Lösung wiederholt, und der Niederschlag schliesslich als Pyrophosphat bestimmt. Die erhaltenen Zahlen, denen natürlich nur orientirende Bedeutung innewohnt, sind folgende:

- I. 6.3475 g des Salzes $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$ + aq. gaben 3.1895 g $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$ und 1.8660 g $P_2O_5 + 21WO_3$, sowie 0.0120 g $Mg_2P_2O_7$.
- II. 5.2220 g des Salzes $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$ + aq. gaben 2.4330 g $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$ und 1.7560 g $P_2O_5 + 21WO_3$, während diesmal keine freie Phosphorsäure gefunden werden konnte.

Die Discussion der beim analytischen Studium des Zersetzungs-Vorgangs erhaltenen Resultate möchten wir zurückhalten, bis uns genauere Analysen einen bessern Einblick in die Sachlage verschafft haben werden.

Aachen, im December 1891.

Anorg. Laboratorium der techn. Hochschule.

287. R. Hirsch: Ueber eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen. II.

Vorgetragen vom Verfasser.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich eine eigenthümliche Reaction beschrieben, welche bei der Zersetzung einer Lösung von Diazoverbindungen in Phenolen in der Wärme eintritt und bei der Anwendung von Diazobenzol und Phenol zu der Bildung von *o*- und *p*-Oxydiphenyl und Phenoläther führt; ich habe in jenen Lösungen die Existenz eines Diazooxybenzols angenommen und Gründe für meine Annahme gegeben. Es lag nahe, die Reaction durch Anwendung auf die analogen Stickstoffverbindungen, z. B. das Diazoamidobenzol, zu verallgemeinern, und ein Versuch ergab eine Bestätigung meiner Annahme, indem als Producte der Reaction Amidodiphenyl und Diphenylamin nachgewiesen wurden. Zunächst wurde eine Lösung von reinem krystallisirtem

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3705.