

bezieht. Da Phenyl am Sauerstoff und X (z. B. auch Phenyl) am Stickstoff sich in der Position 1:6 befinden, darf man mit Sicherheit auf einen deutlichen Einfluss der für X variirten Reste auf den Verkettungsverlauf rechnen.

**256. Carl Friedheim und C. Castendyck:
Ueber Silicovanadinmolybdate.**

(Eingegangen am 30. Mai.)

[I. Mittheilung.]

Unter Silicovanadinmolybdate werden im Folgenden bislang unbekanntere Verbindungen verstanden, welche neben Wasserstoff, Ammonium und event. Kalium, Silicium, Vanadin, Molybdän und Sauerstoff enthalten und ihrer Entstehung nach als wasserhaltige Salze von verschiedenen, bisher nicht isolirten, condensirten Silicovanadinmolybdänsäuren betrachtet werden können.

Veranlassung zu ihrer Darstellung gaben die von dem Einen von uns, z. Th. in Gemeinschaft mit Mitarbeitern, angestellten Untersuchungen über sogenannte complexe Verbindungen, welche sich von Säuren der allgemeinen Formel X_2O_3 und XO_3 ableiten¹⁾.

Dieselben hatten zu folgenden Endergebnissen geführt²⁾: »Bei den sich von den Säuren X_2O_3 und XO_3 ableitenden sogenannten complexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden im Stande sind, und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Trioxyds.

Eine Durchmusterung der gut durchforschten, übrigen »complexen« Verbindungen zeigt, dass ähnliche Gesetzmässigkeiten auch dort obwalten müssen.

In chemischer Beziehung kann über die Natur sämmtlicher hierher gehörender Körper überhaupt ein Zweifel kaum noch obwalten: ob die »freie Säure« existirt oder nicht, ist für die Beurtheilung der Natur derselben ganz gleichgültig; sie gehören sämmtlich in eine Kategorie. Hat das eine Säureanhydrid dem andern gegenüber einen ausgesprochenen basischen Charakter, so ist, unter Zuhülfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, wobei,

¹⁾ Diese Berichte 23, 1505, 1530, 2600; 24, 1173. Zeitschr. für anorgan. Chem. II, 314; IV, 279; V, 437; VI, 11, 27, 273.

²⁾ Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. VI, 300.

ebenso wie bei der Salzbildung, die Minimalzahl der aufgenommenen Moleküle des einen Antheils von dessen basischer Natur abhängig ist.

Nähern sich beide Säureanhydride in ihrem chemischen Charakter, so bedarf es zu ihrem Zusammentritt u. U. der Gegenwart von Basis, die entweder den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt; so bilden sich Condensationsproducte von Säuren mit saurem Salz oder von sauren Salzen, deren Anzahl um so grösser sein wird, je mannigfaltigere Formen die sauren Salze beider Säuren aufweisen.«

Eine werthvolle Erweiterung mussten diese bislang erzielten Ergebnisse dann erfahren, wenn es gelang, nicht nur zwei, sondern drei Säurereste mit derselben Basis zu koppeln; wollte man zu diesem Zwecke bei den bisher benutzten Säuren X_2O_5 und XO_3 stehen bleiben, also etwa Phosphorarsenmolybdate bezw. Phosphormolybdänwolframate darstellen, so waren, bei der Isomorphie der sich von demselben Säuretypus ableitenden Salze verschiedener Elemente, kaum unter allen Umständen klare Versuchsergebnisse zu erwarten. Es mussten deswegen drei Säuren von verschiedener Constitution, etwa solche von der Formel XO_2 , X_2O_5 und XO_3 mit einander zu verbinden gesucht werden.

Die Wahl fiel auf Siliciumdioxid, Vanadinpentoxid und Molybdäntrioxid aus den folgenden Gründen:

1. Die scharfe Trennung elektronegativer, besonders nahe verwandter Elemente und deren Bestimmung neben einander ist an sich in der Regel mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, als diejenige elektropositiver. Schon deswegen ist oft die Feststellung der wahren Formel einer sich nur von zwei Säuren ableitenden, hierher gehörenden Verbindung nicht leicht. Dies kommt besonders dann in Betracht, wenn, wie dies häufig bei diesen Körpern der Fall ist, die Menge des einen sauren Bestandtheiles im Vergleich zu derjenigen des anderen stark überwiegt; ein kleiner Fehler in der Bestimmung des Säureanhydrids mit niederem Molekulargewicht kann dann zu ganz falschen Formeln führen. Bei der Analyse von Körpern, welche drei Säurereste enthalten, müssen diese Schwierigkeiten natürlich wachsen. Da nun, wie weiter unten zu zeigen ist, die scharfe Trennung von Silicium, Vanadin und Molybdän und deren Bestimmung neben einander — allerdings auch nur unter Beobachtung der peinlichsten Sorgfalt — gelingt, fiel die Wahl auf die genannten drei Elemente.

2. Ebenso, wie es gelungen ist (s. o.), die Formeln der sich von zwei Säuren ableitenden Körper in Beziehung zu den Salzen jeder einzelnen dieser Säuren zu bringen, musste es wünschenswerth erscheinen, auch Verbindungen von drei Säuren mit denen, welche nur eine oder zwei derselben enthalten, zu vergleichen. Nun sind einerseits die sauren Vanadate, Silicate und Molybdate, andererseits Vana-

dinmolybdate und Silicomolybdate¹⁾ eingehend studirt — Silicovanadate sind bislang unbekannt²⁾). Deswegen erschien es nicht aussichtslos, die Erforschung eines bisher so gut wie unbekanntes Gebietes³⁾ mit derjenigen von solchen Verbindungen, welche die genannten drei Säuren enthalten, zu beginnen.

Bildungsweisen und Darstellungsmethoden der Silicovanadinmolybdate.

Silicovanadinmolybdate entstehen durch Einwirkung von Silicofluorwasserstoffsäure auf Gemenge von Vanadaten und Molybdaten oder auf Vanadinmolybdate, ferner durch Behandeln eines Gemenges von Salzen zweier dieser Säuren oder einer Verbindung, welche diese enthält, mit der dritten Säure oder durch Einwirkung von Vanadinmolybdaten auf Silicomolybdate. Am schnellsten führt die Umsetzung von Vanadaten und Silicomolybdaten zum Ziel.

Die Natur der hierbei entstehenden Körper hängt ab von der Sättigungsstufe der sauren Salze, von dem Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Stoffe, von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und vielen anderen Bedingungen.

Einwirkung von normalem Ammoniumvanadat auf Ammoniumsilicomolybdat.

Das weisse, in Wasser schwer lösliche Ammoniumvanadat, $\text{NH}_4 \cdot \text{VO}_3 [(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5]^4$, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Präparates aus mit Ammoniak versetztem, siedendem Wasser rein dargestellt. Das gelbe, gleichfalls in Wasser sehr schwer lösliche Ammoniumsilicomolybdat,



¹⁾ Ich bin leider ausser Stand gesetzt, die Ergebnisse einer, auf meine Veranlassung angestellten erneuten Untersuchung der von Parmentier zuletzt studirten Silicomolybdate mitzutheilen. Hr. Wolf Asch, welcher 1895 und 1896 in meinem Berliner Laboratorium dieses Thema bearbeitete, hat unmittelbar vor Abschluss dieser Dissertation das Institut verlassen. Fr.

²⁾ Das häufige Vorkommen des Vanadins in Thonen, Bohnerzen u. s. w. lässt die Existenz natürlicher Silicovanadate vermuthen. Vanadinhaltige Schlacken kommen desgleichen häufig vor. Berzelius hat aus Taberger Frischschlacke eine Phosphorsilicovanadinsäure, $3\text{SiO}_2, 2\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$, erhalten.

³⁾ Sowohl natürlich vorkommende als künstlich dargestellte Verbindungen, welche sich von drei Säuren ableiten, sind bekannt. W. Gibbs hat einzelne der Letztgenannten beschrieben.

⁴⁾ Die dualistische Schreibweise der Formeln wird hier beibehalten werden, um die Uebersicht zu erleichtern.

wurde nach der Angabe Parmentier's¹⁾ aus mit Chlorwasserstoffsäure versetzter Kaliwasserglaslösung, Ammoniumparamolybdat und Ammoniumchlorid oder — in besserer Ausbeute — in Anlehnung an eine gleichfalls von Parmentier gegebene Vorschrift²⁾ in folgender Weise gewonnen: Eine kalt bereitete Lösung von 200 g Ammoniumparamolybdat in einem Liter Wasser wird auf dem siedenden Wasserbade mit 160 ccm 30-procentiger Silicofluorwasserstoffsäure versetzt, wobei sie sich sofort intensiv gelb färbt. Nach kurzem Erwärmen fällt die Verbindung in analysenreinem Zustande in fast quantitativer Ausbeute aus.

Trotz der Schwerlöslichkeit beider Körper setzen sie sich, mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, sehr leicht, besonders beim Erwärmen, um; dabei bildet sich eine klare, rothgefärbte Lösung von der Farbe der sauren Vanadate, deren Intensität mit steigendem Zusatz von Vanadat wächst und bei Anwendung von 1 Gew.-Theil $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, V_2O_5 auf 4.4 Gew.-Theile $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$, SiO_2 , $12\text{MoO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ihr Maximum erreicht³⁾.

Da hierbei, wie weiter unten zu zeigen ist, die verschiedenartigsten Verbindungen entstehen, muss man, um dieselben in genügender Ausbeute und in analysenreinem Zustande zu erhalten, stets mit sehr grossen Mengen arbeiten. Deswegen wurden je 800 g des Silicomolybdats in ca. 1.5 L Wasser suspendirt, zu dem auf dem siedenden Wasserbade⁴⁾ befindlichen Gemenge in kleinen Antheilen 180 g Vanadat hinzugefügt und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die tiefdunkelrothe Flüssigkeit wird nun bei möglichst niederer Temperatur auf ca. 1 L eingedampft und über Schwefelsäure der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die sich hierbei bildenden Körper sind zweierlei Art: Eine Reihe von Anschüssen besteht aus glänzend rothen, ausgezeichnet ausgebildeten, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen, die oft bis 2 cm Kantenlänge besitzen, eine weitere aus gelb oder gelbgrün bis braunroth gefärbten, in Wasser so gut wie unlöslichen, mikrokrySTALLINISCHEN Krusten oder verfilzten Massen. In den Ersteren

¹⁾ Compt. rend. 94, 213; 104, 686.

²⁾ Compt. rend. 112, 1234. Auch Gibbs hat sich dieser Methode bedient. (Proc. Americ. Acad. of Sciences and Arts 30, 1234). Später verfuhr Péchard in analoger Weise zur Darstellung von Molybdän-Titanaten und -Zirkonaten (Compt. rend. 117, 788).

³⁾ Wendet man andere Mengenverhältnisse an, so entstehen Verbindungen, welche mit den später zu beschreibenden dem Aeusseren nach nicht identisch und noch zu untersuchen sind.

⁴⁾ Beim Arbeiten auf directer Flamme tritt Abscheidung von Hydraten des Vanadinpentoxyds und anderen Zersetzung-producten ein.

liegt stets ein und dasselbe Ammoniumsilicovanadinmolybdat, in den Letzteren Ammoniumvanadinmolybdate von wechselnder Zusammensetzung vor.

Schon aus der Schwer- bzw. Unlöslichkeit dieser ergibt sich, dass sie sich — wie dies ja bei einem so complicirt zusammengesetzten System nur natürlich ist — je nach Concentrationsverhältnissen und Gleichgewichtsbedingungen erst allmählich aus den Componenten bilden. Dies ist auch der Grund dafür, dass beide Körperklassen, trotz der so verschiedenen Löslichkeit, meistentheils gleichzeitig auskrystallisiren, was bei fortschreitender, freiwilliger Verdunstung der Lösung immer wieder von Neuem eintritt. Nun kann, wie später ausführlich gezeigt wird, das Ammoniumsilicovanadinmolybdat nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisirt werden. Deswegen muss es auf mechanischem Wege von den meistentheils an der Schalenwandung fest anhaftenden Ammoniumvanadinmolybdaten getrennt werden. Diese selbst können in Folge ihrer Schwerlöslichkeit durch Waschen mit kleinen Mengen eiskalten Wassers von jenem befreit und nach dem Trocknen auf Thon an der Luft in analysenreinem Zustand erhalten werden.

Zusammensetzung der entstehenden Ammoniumvanadinmolybdate.

In der folgenden Tabelle findet sich die Zusammensetzung derselben in der Reihenfolge der Ausscheidung angegeben¹⁾.

| Nr. des Anschusses | Zusammensetzung | | NH ₄ O | V ₂ O ₅ | MoO ₃ | 8H ₂ O | Farbe und Structur | |
|--------------------|---|------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 1.2 | 2(NH ₄) ₂ O, 2V ₂ O ₅ , 5MoO ₃ , 8H ₂ O | ber. | 7.80 | 27.37 | 54.02 | 10.80 | gelb | mikro- krystallinisch; derb |
| | | gef. | 7.94 | 27.19 | 53.80 | — | | |
| 3.4 | (NH ₄) ₂ O, V ₂ O ₅ , 2MoO ₃ , 4H ₂ O | ber. | 8.74 | 30.69 | 48.46 | 12.11 | gelb- grün | |
| | | gef. | 8.51 | 30.99 | 48.73 | — | | |
| 5.6 | 2(NH ₄) ₂ O, 3V ₂ O ₅ , 4MoO ₃ , 11H ₂ O | ber. | 7.29 | 38.39 | 40.42 | 13.89 | hell- braun | |
| | | gef. | 7.34 | 38.51 | 40.81 | — | | |
| 7 | (NH ₄) ₂ O, 2V ₂ O ₅ , 2MoO ₃ , 8H ₂ O | ber. | 6.12 | 42.97 | 33.96 | 16.96 | roth- braun | |
| | | gef. | 6.18 | 43.10 | 33.67 | — | | |
| 8 | 4(NH ₄) ₂ O, 12V ₂ O ₅ , 5MoO ₃ , 24H ₂ O | ber. | 5.88 | 61.68 | 20.28 | 12.17 | braun- roth | |
| | | gef. | 5.82 | 61.80 | 20.42 | — | | |

¹⁾ Die analytische Untersuchung erfolgte nach früher mitgetheilten Methoden. Vergl. Friedheim und Euler, diese Berichte 28, 2062 und 2067.

Sämmtliche Körper sind wohlcharakterisirte Verbindungen, die sich zahlreichen, früher beschriebenen Vanadinmolybdaten anreihen¹⁾. Von ihnen ist bislang nur die erste, jedoch auf ganz anderem Wege, erhalten worden²⁾.

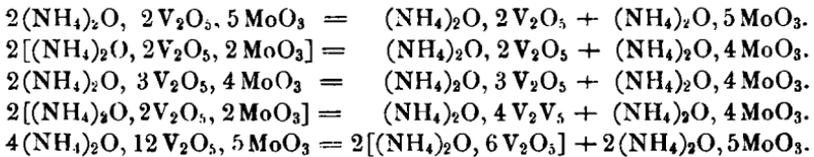
Ohne dass man nöthig hätte, hier die Frage nach ihrer Constitution näher zu erörtern, kann man sich leicht eine Vorstellung von ihren Beziehungen zu einander machen, wenn man das gegenseitige Verhältniss der sauren Bestandtheile auf dieselbe Menge von Basis bezogen berechnet.

Es ist das Folgende:

| Anschluss | | $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$ | | |
|-----------|---|---|-----|------|
| 1.2 | = | 1 | 1 | 2.5 |
| 3.4 | = | 1 | 1 | 2 |
| 5.6 | = | 1 | 1.5 | 2 |
| 7 | = | 1 | 2 | 2 |
| 8 | = | 1 | 3 | 1.25 |

Mit steigender Concentration der krystallisirenden Lösung wächst also der Vanadinegehalt und fällt der Molybdängehalt dieser Körper, was gut durch die folgende Zerlegung der oben angegebenen Formeln zum Ausdruck gebracht wird:

Es ist:



Untersuchungsmethode

des Ammoniumsilicovanadinmolybdats.

Trennung und Bestimmung des Siliciums: Gelegentlich seiner Untersuchung der Silicomolybdate hebt Parmentier³⁾ die grossen Schwierigkeiten der scharfen Trennung und Bestimmung des Siliciumdioxids in denselben hervor. Es gelingt nicht, dasselbe in üblicher Weise durch Eindampfen mit einer Säure zur Abscheidung zu bringen, weswegen er derartig verfuhr, dass die Substanz mit soviel Natriumcarbonat geschmolzen wurde, als nothwendig war, das vorhandene Molybdäntrioxyd möglichst vollständig in normales Salz zu verwandeln. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser bleibt das

¹⁾ Vergl. Euler, Dissertation Berlin 1895.

²⁾ Nämlich aus 2 Mol.-Gew. Ammoniumvanadat und 3 Mol.-Gew. Molybdäntrioxyd; vergl. Euler, Dissertation Seite 31 ff.

³⁾ loc. cit.

Siliciumdioxid in krystallisirtem Zustande zurück und wird nach dem Wägen durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure auf einen Gehalt an Molybdäntrioxyd und Alkali geprüft. Richtige Resultate können hierbei jedoch, nach den Angaben Parmentier's, nur unter Befolgung einer langen Reihe von Cautelen erhalten werden.

Auch die Trennung des Siliciumdioxids vom Vanadinpentoxyd bietet bislang grosse Schwierigkeiten! Wohl noch heute gilt hierfür der Ausspruch Rose's¹⁾: »Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als andere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit Letzterer ist sie oft in Säuren löslich, und wenn man sie durch eine Säure abgeschieden hat, so löst sie sich beim Auswaschen oft etwas auf.« Deswegen wird von ihm u. A. auch hier, für eine sichere Bestimmung, die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure empfohlen.

Da für die Zwecke der vorliegenden Arbeit unter allen Umständen Siliciumdioxid und Molybdäntrioxyd in derselben Substanzprobe direct bestimmt werden mussten, benutzten wir den folgenden, bislang unbekanntenen Weg zur Trennung des Ersteren von den beiden anderen Säuren.

Die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz wird durch gelindes, sehr vorsichtiges Erhitzen von Wasser und Ammoniak befreit²⁾ und sodann in einem Glasrohre, bei mässig erhöhter Temperatur, der Einwirkung von gasförmiger, trockner Chlorwasserstoffsäure ausgesetzt. Hierdurch werden Oxychloride des Molybdäns und Vanadins verflüchtigt, die sich in einer angeschliffenen, mit Wasser gefüllten Vorlage verdichten. Ist nach einiger Zeit die Hauptmenge übergegangen, so lässt man — nach Abstellen der Flammen — aus einem vor dem Eintrittsende der Chlorwasserstoffsäure eingeschalteten T-Stück Luft zu dem noch warmen, dunkel gefärbten Schiffcheninhalt treten. Hierdurch werden stets vorhandene niedere Oxyde beider Säuren, welche sich nicht verflüchtigen lassen³⁾, oxydirt, worauf nach erfolgtem Verschluss von Neuem erhitzt wird, bis der Rückstand rein weiss erscheint.

Nach dem Erkalten des Apparates wird das Schiffchen aus demselben entfernt und einen Augenblick zur Entfernung anhaftender Chlorwasserstoffsäure an der Luft gelinde erhitzt. Lässt man jedoch

¹⁾ Vergl. Rose-Finkener, *Analyt. Chemie* II, 693. Ferner Valer. von Klecki, *Analyt. Chemie des Vanadins* (Hamburg 1894), S. 35.

²⁾ Hierbei entstehen zunächst Reductionsproducte bezw. Stickstoffverbindungen des Vanadinpentoxyds und Molybdäntrioxyds, die durch weiteres Erhitzen in die Oxyde zurückverwandelt werden.

³⁾ Einmal können geringe Mengen derselben anfänglich der Reoxydation entgehen, sodann scheint unter Umständen bei der geschilderten Operation auch eine geringe Menge Salzsäure durch V_2O_5 oxydirt werden zu können, wobei V_2O_4 bezw. V_2O_3 entsteht.

das so erhaltene, schneeweiss gefärbte Siliciumdioxyd kurze Zeit im Exsiccator stehen, so nimmt es stets einen gelblichen, von einem minimalen Vanadinegehalt herrührenden Farbton an. Die Entstehung desselben ist offenbar darauf zurückzuführen, dass das äusserst hygroskopische, sehr fein vertheilte Siliciumdioxyd dem Trockenmittel eine sehr geringe Menge Wasser entzieht, welche genügt, die vielleicht vorhandene Spur Silicovanadinsäure, welche farblos sein wird, zu hydratisiren und dadurch anzufärben. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, dass beim erneuten Erhitzen an der Luft die Gelbfärbung verschwindet, um dann nach kurzem Stehen der Substanz an feuchter Luft wieder aufzutreten.

Da es nun nicht gelingt, durch wiederholte Behandlung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure diese geringen Mengen von Vanadinpentoxyd abzudestilliren, muss man nach erfolgter Wägung das Siliciumdioxyd durch Behandlung mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure entfernen, den verbleibenden Rückstand, nach Abrauchen der Schwefelsäure, gelinde glühen und dessen Gewicht als Vanadinpentoxyd in Rechnung ziehen.

Unterlässt man dies, was wir im Beginn unserer Arbeit für zulässig erachten, so erhält man für die Silicovanadinmolybdate äusserst complicirte Formeln, die gänzlich fehlerhaft sind. Bei dem niedrigen Vanadin- und Silicium-Gehalt dieser Verbindungen ist nämlich schon ein kleiner Fehler in der Bestimmung des Letzteren für die Aufstellung der Formeln von grosser Bedeutung, wie an folgendem Beispiel gezeigt sein möge.

Der titrimetrisch ermittelte wahre Vanadinegehalt einer Verbindung betrug 7.22 pCt. V_2O_5 . Gefunden wurden in 0.6390 g einer anderen Probe derselben Substanz durch Aufschliessen in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure 0.0181 g Siliciumdioxyd, das nach der geschilderten Behandlung einen Rückstand von nur 0.0026 g V_2O_5 ergab; statt 2.83 pCt. Siliciumdioxyd ungereinigt, also ein wahrer Siliciumdioxyd-Gehalt von 2.42 pCt. So geringer Werth sonst oft auf solche Analysendifferenzen bei der Aufstellung einer Formel zu legen ist, so wichtig ist doch hier dieser an sich kleine Gewichtsunterschied, da sich aus dem uncorrectirten Werthe das Verhältniss $V_2O_5 : SiO_2 = 0.395 : 0.47 = 5 : 6$ berechnen würde, während es in Wahrheit $0.395 : 0.401 = 1 : 1$ ist!

Es soll an dieser Stelle ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die Verflüchtigung des Molybdäntrioxyds und Vanadinpentoxyds in einem Strome von Chlorwasserstoffsäure bereits zur Trennung jeder einzelnen der genannten Säuren von basischen Bestandtheilen benutzt worden ist. Rose hat nämlich bereits dieses Verhalten zur Bestimmung des Alkaligehaltes in Molybdaten benutzt und Péchard

beschrieb ohne Kenntniss dieser Angabe die Methode von Neuem¹⁾. Andererseits haben Edg. F. Smith und J. G. Hibbs festgestellt²⁾, dass auch Natriumvanadat in analoger Weise in flüchtiges Oxychlorid und zurückbleibendes Natriumchlorid zerlegt werden kann. Zur quantitativen Trennung saurer Oxyde von einander ist, unseres Wissens, dieses oder ein analoges Verfahren bislang nicht beschrieben worden³⁾, und es soll demnächst auf weitere Anwendungen desselben zurückgekommen werden.

2. Bestimmung des Molybdäns: Der stark saure Inhalt der Destillationsvorlage wird unter Druck mit Schwefelwasserstoff behandelt, das frei von Vanadin ausfallende Molybdänsulfid im Gooch-tiegel gesammelt⁴⁾ und nach der Methode von Friedheim und Euler⁵⁾ in Molybdäntrioxyd übergeführt.

3. Bestimmung des Vanadins: Will man das Vanadin in der gleichen Probe wie Silicium und Molybdän bestimmen, so kann man es entweder nach dem Fortrauchen der Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Salpetersäure in Vanadinpentoxyd verwandeln oder in schwefelsaurer Lösung nach erneuter Reduction mit Schwefeldioxyd mit Kaliumpermanganat titriren. Besser, weil genauer und bequemer, ist es jedoch, in einer besonderen Substanzprobe den Vanadinegehalt maassanalytisch auf jodometrischem Wege zu ermitteln⁶⁾.

4. Bestimmung des Ammoniaks: Sie erfolgt in üblicher Weise auf titrimetrischem Wege.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Ammonium-silicovanadinmolybdats.

Von den schön ausgebildeten, rothen, schwach gelbstichigen, anscheinend monoklinen Krystallen desselben wurden zehn Fractionen erhalten, deren jede für sich mehrfach analysirt werden musste, da, wie weiter unten zu zeigen ist, ähnlich wie bei anderen complexen Verbindungen, auch hier zwar verschiedenartig zusammengesetzte,

¹⁾ Ausführliche Literaturangaben finden sich bei Friedheim und Euler, Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns. Diese Berichte 28, 2061.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 41.

³⁾ Smith und Oberholtzer beschreiben (Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 236) ein Verfahren zur Entfernung von MoO_3 aus unreinem WO_3 unter Benutzung gasförmiger Salzsäure bei einer Temperatur von nicht mehr als 400° , und Pöchard will eine quantitative Trennung von WO_3 und MoO_3 auf diesem Wege erzielen (Compt. rend. 114, 173). Dieselbe gelingt jedoch nicht, da sich auch WO_3 im Salzsäure-Strom verflüchtigen lässt. (Vergl. Debray, Compt. rend. 55, 287; Schafarik, Wien. Acad. Ber. 47, 246).

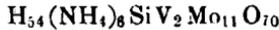
⁴⁾ Vorschlag von Muthmann, vergl. diese Berichte 31, 2014.

⁵⁾ loc. cit.

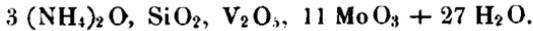
⁶⁾ S. Friedheim und Euler, loc. cit.

jedoch äusserlich kaum von einander zu unterscheidende, hierhergehörende Körper existiren.

Sämmtliche, bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode erhaltenen Anschüsse haben die Zusammensetzung



oder



| | (NH ₄) ₂ O | SiO ₂ | V ₂ O ₅ | MoO ₃ | H ₂ O | |
|-------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---|
| Berechnet | 6.32 | 2.48 | 7.39 | 64.17 | 19.68 | |
| Gefunden { | Durchschnitt | 6.29 | 2.48 | 7.35 | 64.21 | — |
| | Maximum | 6.46 | 2.50 | 7.50 | 64.41 | — |
| | Minimum | 6.18 | 2.42 | 7.22 | 63.98 | — |
| Anzahl der Bestimmungen | 6 | 7 | 10 | 5 | — | |

Verdünnte, wässrige Lösungen des Körpers werden bei allmählichem Zusatz von Ammoniak zuerst hellgelb gefärbt, sodann unter Abscheidung von Siliciumdioxydhydrat vollständig entfärbt. Concentrirte, kalt gesättigte Lösungen geben bei tropfenweisem Zusatze desselben einen röthlich-gelben, pulverigen Niederschlag, während sich aus der über diesem stehenden, hellgelb gefärbten Lösung nach längerem Stehen hellgelbe, grosse, nadelförmige Krystalle bilden¹⁾. Bei Zusatz von mehr Ammoniak treten die eben erwähnten Erscheinungen auch hier ein.

Verdünnte Schwefelsäure färbt die kalt gesättigte Lösung besonders beim Kochen intensiv roth, während concentrirte Säure in der Kälte einen gelben Niederschlag erzeugt, der beim Kochen unter sofortiger Abscheidung von Siliciumdioxydhydrat mit blutrother Farbe in Lösung geht.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt beim Kochen zunächst unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers, während die Farbe der Lösung hellgelb wird. Bei weiterem Zusatz und Kochen tritt vollständige Lösung, sodann Chlorentwicklung, Abscheidung von Siliciumdioxydhydrat und Blaufärbung ein.

Blei-, Silber- und Mercurio-Nitrat erzeugen gelbe, voluminöse Niederschläge, welche sich beim Stehen in der Mutterlauge in charakteristischer Weise verändern. (Siehe Tabelle auf S. 1623.)

¹⁾ Die Natur der hierbei entstehenden Körper, unter denen sich vielleicht Silicovanadate befinden, muss Rückschlüsse auf die Constitution dieser Verbindungen gestatten. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind im Gange.

Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Ferri-, Magnesium- und Baryum-Salze fällen die kalt gesättigte Lösung nicht. Die Letztgenannten geben jedoch nach längerem Stehen prächtig ausgebildete, grosse, rothe Krystalle, welche neben den drei Säuren Ammonium und Baryum enthalten¹⁾.

Eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumchlorid fällt die gleichfalls kalt gesättigte Lösung des Ammoniumsilicovanadinmolybdats unter Bildung einer später zu beschreibenden (vergl. S. 1625) Kalium-Ammoniumverbindung.

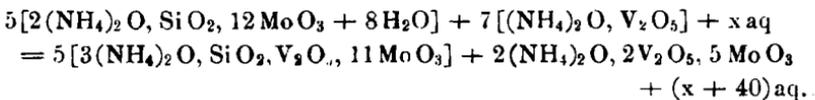
Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung finden sich in der S. 1626 gegebenen Tabelle zusammengestellt.

Verlauf der Reaction zwischen Ammoniumvanadat und Ammoniumsilicomolybdät.

Für die Umsetzung der beiden genannten Körper mit einander ergibt sich aus der Zusammensetzung der oben beschriebenen Vanadinmolybdate der Schluss, dass das Ammoniumvanadat unter Abspaltung von Ammoniak in saure Vanadate von verschiedener Acidität übergeführt wird, während das Silicomolybdät Molybdäntrioxyd abgibt. Die sauren Vanadate vereinigen sich mit den sauren Molybdaten zu Ammoniumvanadinmolybdaten, deren Acidität in Bezug auf Vanadinpentoxyd mit steigender Concentration der krystallisirenden Lösung zu-, in Bezug auf Molybdäntrioxyd dagegen abnimmt (s. o.).

Hand in Hand mit dieser Umsetzung der Ausgangsmaterialien geht des Weiteren, wie ein Vergleich der Formeln $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, 12MoO_3 mit $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, 11MoO_3 zeigt, die Aufnahme der Elemente des Ammoniumvanadats $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, V_2O_5 durch den Rest des Silicomolybdats.

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des zuerst ausgeschiedenen Ammoniumvanadinmolybdats lässt sich demnach der Reactionsverlauf zwischen beiden Körpern wie folgt darstellen:



Eine derartige einfache Gleichung lässt sich jedoch nicht aufstellen, wenn man die Zusammensetzung der übrigen, oben beschriebenen Ammoniumvanadinmolybdate in dieselbe hineinziehen will. Es

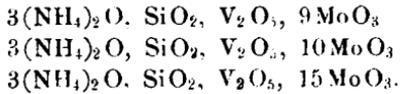
¹⁾ Ueber die Zusammensetzung derselben soll später berichtet werden.

dürfte sich dies jedoch erübrigen, wenn man die dauernde Veränderung der Gleichgewichtsbedingungen in dem so complicirt zusammengesetzten System im Auge behält!).

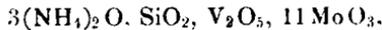
**Verhalten des Ammoniumsilicovanadinmolybdats
beim Umkrystallisiren.**

Wie bereits oben (S. 1615) hervorgehoben wurde, lässt sich die Verbindung nicht unzersetzt umkrystallisiren. Gleichgültig, ob man eine kalt- oder heiss-gesättigte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, nie bildet sie sich zurück, vielmehr entstehen neue, gut charakterisirte, hierher gehörende Körper.

Dieselben haben die folgende Zusammensetzung:



Sie stimmen also mit dem Ausgangskörper:



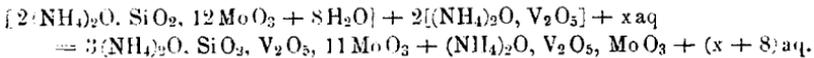
vollständig in dem relativen Verhältniss $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5$ überein und unterscheiden sich nur von diesem und unter einander durch dasjenige des Molybdäntrioxyds zu den übrigen Bestandtheilen.

Aus der kalt gesättigten Lösung der letztgenannten Verbindung werden alle drei, aus der heiss gesättigten nur die zweite und dritte erhalten.

Ueber die Zusammensetzung dieser Körper giebt die folgende Tabelle Aufschluss:

) Da (vergl. oben S. 1614) auf 1 Gewichtstheil Ammoniumvanadat 4.4 Gewichtstheile des Silicomolybdates zur Anwendung gelangten, entspricht dies einem Molekularverhältniss $\frac{1}{234.4} : \frac{4.4}{2036} = 4.366 : 2.16 = 2 : 1$.

Demnach hätte man die einfachere Umsetzungsgleichung:



Das Ammoniumvanadinmolybdät, $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$ scheint nun aber, wie aus den Untersuchungen Euler's (Dissertation S. 48) hervorgeht, nicht existenzfähig zu sein, sondern sich sofort zu complicirter zusammengesetzten Körpern umzulagern.

Auch hier konnte diese, am einfachsten von allen Ammoniumvanadinmolybdaten zusammengesetzte Verbindung — eine analoge Baryumverbindung existirt (siehe Euler S. 55) — nicht isolirt werden, obgleich sie sich jedenfalls in dem Reactionsproduct befindet: deswegen die oben angegebene, etwas complicirtere Gleichung.

| | Zahl der | | Gefunden | | | Be-rechnet |
|--|-------------------------|---------------|----------|---------|--------|------------|
| | unter-suchten Anschüsse | Bestim-mungen | Maximum | Minimum | Mittel | |
| $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. . . | 3 | 5 | 7.47 | 7.36 | 7.42 | 7.59 |
| SiO_2 . . . | 3 | 5 | 2.98 | 2.92 | 2.95 | 2.92 |
| V_2O_5 . . . | 4 | 6 | 8.92 | 8.80 | 8.84 | 8.87 |
| MoO_3 . . . | 3 | 4 | 63.33 | 63.24 | 63.28 | 63.08 |
| $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. . . | 3 | 4 | 7.12 | 6.79 | 6.93 | 7.03 |
| SiO_2 . . . | 3 | 4 | 2.76 | 2.68 | 2.73 | 2.70 |
| V_2O_5 . . . | 3 | 7 | 8.35 | 8.14 | 8.27 | 8.23 |
| MoO_3 . . . | 3 | 5 | 65.21 | 64.74 | 65.01 | 64.97 |
| $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3, 24\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. . . | 3 | 4 | 5.32 | 5.10 | 5.18 | 5.21 |
| SiO_2 . . . | 3 | 4 | 2.17 | 2.08 | 2.12 | 2.00 |
| V_2O_5 . . . | 3 | 7 | 6.15 | 5.99 | 6.08 | 6.09 |
| MoO_3 . . . | 3 | 5 | 72.38 | 71.93 | 72.05 | 72.33 |

Eigenschaften der Ammoniumsilicovanadiummolybdate.

Weder in der Farbe, noch in der Krystallform differiren dieselben stark von einander und dem oben beschriebenen Körper. Auch gegen die auf Seite 1620 angeführten Säuren, Basen und Salze verhalten sie sich im Allgemeinen wie der Letztere. Gewisse Unterschiede lassen sich nur bei der Einwirkung von Silber-, Blei- und Mercur-Salzen auf die kalt gesättigten Lösungen der vier Verbindungen beobachten, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

| | $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3$ | $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3$ | $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3$ | $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3$ |
|----------------------------|--|--|--|--|
| AgNO_3 | erzeugt mit allen vier Verbindungen einen gelben, dichten Niederschlag, der sich beim Stehen in der Mutterlauge | | | |
| | theilweise in purpurrothe Nadeln | nicht | in grosse rothe Krystalle | in braunrothe Krystalle |
| | verwandelt | | | |
| HgNO_3 | erzeugt mit allen vier Verbindungen einen gelben, voluminösen Niederschlag, der sich beim Stehen in der Mutterlauge | | | |
| | in braun- schwarze, kör- nige Krystalle | in braunrothe Nadeln | in grosse, körnige, gelbe und schwarze Krystalle | in schwarze und braunrothe Krystalle |
| | verwandelt | | | |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | erzeugt mit allen vier Verbindungen einen voluminösen, gelben Niederschlag; die über demselben befindliche Lösung bleibt gelb gefärbt. Aus ihr scheiden sich mit der Zeit Krystalle aus. | | | |
| | der Niederschlag wird allmählich krystallinisch | | | der Nieder- schlag verändert sich nicht |

An einer charakteristischen Reaction für jede einzelne der hier beschriebenen Verbindungen fehlt es also bislang. Dagegen erlaubt die Bestimmung einiger physikalischer Constanten deren scharfe Unterscheidung.

Soweit dieselben bisher ermittelt wurden, finden sie sich in der folgenden Tabelle:

| Ammoniumsilico- vanadinmolybdat | I. Spec. Gewicht des festen Körpers in Benzol bei 18° bestimmt | II. Spec. Gewicht der bei 18° ge- sättigten Lösung | III. Gehalt von II an krystallisirter Substanz in 1 ccm |
|-------------------------------------|--|---|---|
| 3 : 1 : 1 : 9 + 20H ₂ O | 2.8020 | 1.21322 | 0.32016 |
| 3 : 1 : 1 : 10 + 21H ₂ O | 2.8044 | 1.25275 | 0.35026 |
| : 1 : 1 : 11 + 27H ₂ O | 2.8074 | 1.29266 | 0.38086 |
| : 1 : 1 : 15 + 24H ₂ O | 2.8162 | 1.43761 | 0.48997 |

Hier walten fraglos bestimmte, noch näher zu untersuchende Gesetzmässigkeiten ob: Mit zunehmendem Gehalt an Molybdäntrioxyd steigt das specifische Gewicht der festen Körper und zwar für 6 Mol. MoO₃ um 0.0142. Dies würde pro Molekül einer Differenz von 0.00237 entsprechen, während 0.0024, 0.003 und 0.0088 (4 · 0.0022) gefunden worden sind. (Vergl. Columne I.)

Auch die specifischen Gewichte der bei 18° gesättigten Lösungen zeigen ein ähnliches regelmässiges Ansteigen. Hier beträgt der Unterschied für 6 Mol. MoO₃ 0.22436, für 1 Mol. also 0.0374, während die Differenzen 0.0295, 0.0399, 0.1449 (4 · 0.0362) gefunden worden sind. (Vergl. Columne II.)

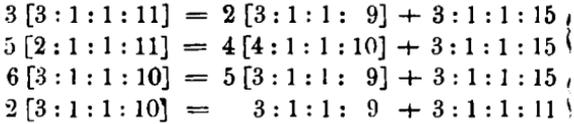
Schliesslich ergibt sich eine fernere Regelmässigkeit, wie aus Columne III der Tabelle zu ersehen ist, bei der Bestimmung des Gehaltes der bei 18° gesättigten Lösungen: Für die 6 Mol. MoO₃ ist hier die Differenz 0.17981, für 1 Mol. also 0.02997, während die gefundenen Differenzen 0.03013, 0.03057 und 0.10911 (4 · 0.0275) betragen.

Verhalten der Verbindungen beim Umkrystallisiren aus Wasser.

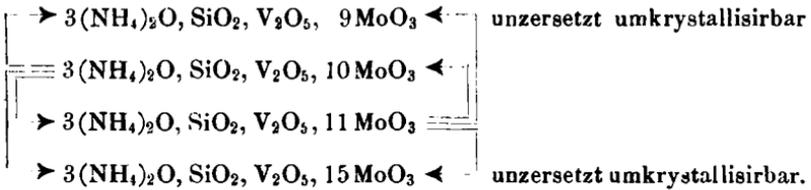
Wie oben erwähnt, wurden die Verbindungen 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 9MoO₃, 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 10MoO₃ und 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 15MoO₃ beim Umkrystallisiren der Verbindung 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 11MoO₃ erhalten. Es zeigt sich nun, dass die Körper

mit dem niedrigsten und höchsten Gehalt an MoO_3 unzersetzt umkrystallisierbar sind, während derjenige, welcher 10 Mol. MoO_3 enthält, sich hierbei wieder in die drei anderen Körper verwandelt.

Man hat also die Umwandlungsgleichungen:



Das Verhalten sämtlicher vier Ammoniumsilicovanadinmolybdate beim Umkrystallisiren lässt sich also durch folgendes Schema darstellen, in welchem die Richtung der Pfeile die hierbei eintretende Veränderung anzeigt.



Verhalten der vier Ammoniumverbindungen gegen Kaliumchlorid.

Versetzt man die kalt gesättigten Lösungen derselben mit einer gleichfalls kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorid, so entstehen bei der 9 bzw. 10 Mol. MoO_3 enthaltenden Verbindung sofort, bei den beiden anderen erst nach kurzem Rühren, grob krystallinische, gelbrothe Fällungen. Dieselben werden an der Pumpe abgesaugt, mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen und müssen, wegen grosser Neigung zum Verwittern, nach schnellem Trocknen zwischen Fliesspapier sofort analysirt werden.

Sämtliche, so erhaltene Körper stehen in gleicher Beziehung zu den Ammoniumverbindungen. Stets sind 2 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ dieser durch die äquivalente Menge K_2O ersetzt. Sie haben die Zusammensetzung:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}.$
2. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3 + 21\text{H}_2\text{O}.$
3. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}.$
4. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}.$

Analysenresultate 1):

| No. | | (NH ₄) ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | V ₂ O ₅ | MoO ₃ |
|-----|-----------|-----------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 1 | berechnet | 2.45 | 8.86 | 2.83 | 8.60 | 61.12 |
| | gefunden | 2.60 2.48 | 8.98 | 2.93 | 8.60 8.63 | 61.31 |
| 2 | berechnet | 2.37 | 8.57 | 2.73 | 8.32 | 65.68 |
| | gefunden | 2.44 | 8.72 | 2.81 | 8.28 | 66.00 |
| 3 | berechnet | 2.28 | 8.24 | 2.63 | 7.99 | 69.40 |
| | gefunden | 2.25 | 8.40 | 2.72 | 8.10 8.15 | 68.97 68.75 |
| 4 | berechnet | 1.79 | 6.49 | 2.07 | 6.30 | 74.66 |
| | gefunden | 2.20 2.28 | 6.12 | 2.22 | 6.40 | 74.27 |

Eigenschaften der vier Ammonium-Kalium-Silico-Vanadin-Molybdate.

Die wässrigen Lösungen derselben verhalten sich, gegen die Seite 1620 angeführten Säuren, Basen und Salze, wie die entsprechenden Ammoniumverbindungen. Eine sofortige Unterscheidung ist auch hier durch Ermittlung der physikalischen Constanten, welche sich in der folgenden Tabelle aufgeführt finden, möglich:

| Zusammensetzung | I. Spec.Gew. des festen Körpers. in Benzol bestimmt | Diffe- renz | II. Spec.Gew. der bei 18° gesättig- ten Lösg. | Diffe- renz | III. 1 ccm der Lösung II enthält in g | Diffe- renz |
|---|--|----------------|---|----------------|---|----------------|
| (NH ₄) ₂ O, 2K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 9MoO ₃ + 20H ₂ O | 2.8648 | } 34 | 1.17031 | } 0.02153 | 0.24021 | } 0.01893 |
| (NH ₄) ₂ O, 2K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 10MoO ₃ + 21H ₂ O | 2.8682 | | 1.19184 | | 0.25914 | |
| (NH ₄) ₂ O, 2K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 11MoO ₃ + 12H ₂ O | 2.8704 | } 22 | 1.21378 | } 0.02194 | 0.27914 | } 0.0200 |
| (NH ₄) ₂ O, 2K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 15MoO ₃ + 14H ₂ O | 2.8803 | | 4 × 25 | | aus Materialmangel vorläufig nicht bestimmbar | |

1) Man benutzt das S. 1616 geschilderte Verfahren der Analyse, laugt aber den in dem Platinschiffchen verbleibenden Rückstand mit wenig Wasser zur Entfernung des Kaliumchlorids aus. Letzteres wird in üblicher Weise zur Wägung gebracht.

Aehnlich wie bei den Ammoniumverbindungen zeigen sich demnach auch bei den Kalium-Ammonium-Verbindungen bestimmte Regelmässigkeiten in der Veränderung der physikalischen Constanten, welche mit dem steigenden Molybdängehalt der Körper in offenbarem Zusammenhange stehen, wie dies aus den in der Tabelle angegebenen Differenzen ohne Weiteres ersichtlich ist.

Beziehungen zwischen den Ammonium- und Ammonium-Kalium-Verbindungen.

Auch zwischen den Constanten der entsprechenden Ammonium- und Kalium-Ammonium-Verbindungen herrschen Gesetzmässigkeiten, die sich in der folgenden Zusammenstellung finden:

Unterschiede in den specifischen Gewichten der festen Körper.

| Verbindung mit | Kalium-Ammonium | Ammonium | Differenz | Abweichung vom Mittel |
|--------------------------|-----------------|----------|----------------|-----------------------|
| 9 Mol. MoO ₃ | 2.8648 | 2.8020 | 0.0628 | — 0.0006 |
| 10 Mol. MoO ₃ | 2.8682 | 2.8044 | 0.0638 | + 0.0004 |
| 11 Mol. MoO ₃ | 2.8704 | 2.8074 | 0.0630 | — 0.0004 |
| 15 Mol. MoO ₃ | 2.8803 | 2.8162 | 0.0641 | + 0.0007 |
| | | | Mittel: 0.0634 | |

Beim Eintritt von vier Kaliumatomen für vier NH₄-Gruppen wächst also das specifische Gewicht constant um 0.0634.

Unterschiede in den specifischen Gewichten der gesättigten Lösungen.

| Verbindung mit | Ammonium | Kalium-Ammonium | Differenz |
|--------------------------|----------|-----------------|---------------------|
| 9 Mol. MoO ₃ | 1.21322 | 1.17031 | 0.04291 = 2.0.02146 |
| 10 Mol. MoO ₃ | 1.25275 | 1.19184 | 0.06091 = 3.0.02030 |
| 11 Mol. MoO ₃ | 1.29266 | 1.21387 | 0.07888 = 4.0.01972 |

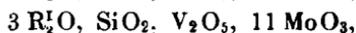
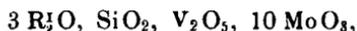
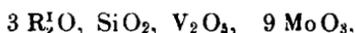
Das specifische Gewicht der Lösungen der Kalium-Ammonium-Verbindungen zeigt also zu demjenigen der entsprechenden Ammoniumverbindungen eine Abnahme, die sich pro Mol. MoO₃ in regelmässiger Weise vergrössert.

Unterschiede in dem Gehalt der gesättigten Lösungen.

| Verbindung mit | Ammonium | Kalium-Ammonium | Differenz |
|--------------------------|----------|-----------------|-----------|
| 9 Mol. MoO ₃ | 0.32016 | 0.24021 | 0.07995 |
| 10 Mol. MoO ₃ | 0.35026 | 0.25514 | 0.09512 |
| 11 Mol. MoO ₃ | 0.:8086 | 0.27914 | 0.10172 |

Der Unterschied zwischen den für die sich entsprechenden Ammonium- und Kalium-Ammonium-Verbindungen ermittelten Werthen steigt also pro Mol. MoO₃ um 0.01.

Die unerwartete Mannigfaltigkeit der Siliciumdioxyd, Vanadin-pentoxyd und Molybdäntrioxyd enthaltenden Verbindungen einerseits, ihre engen Beziehungen zu einander andererseits, welche in den allgemeinen Formeln



zum Ausdruck kommen, lässt es begreiflich erscheinen, dass die im Obigen mitgetheilten Untersuchungen nach den verschiedensten Seiten hin weiter geführt werden. Abgesehen von den im Laufe der Arbeit bereits angedeuteten Richtungen, ist man zunächst bemüht, die zwischen den Körpern mit 11 und 15 Mol. MoO₃ liegenden darzustellen.

Der Zufall will es, dass die, bei hierher gehörenden anorganischen Verbindungen wohl selten beobachtete, regelmässige, an homologe Reihen erinnernde Veränderung in der Zusammensetzung, fast gleichzeitig von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Minna Samelson auch bei den sogenannten Permanganmolybdaten¹⁾ entdeckt worden ist. Hier wie dort liegt ein neues, zweifellos ungemein ergiebiges Arbeitsgebiet vor, welches, wie die in dieser Mittheilung gemachten Angaben bereits zeigen, bei der Durchforschung in physikalisch-chemischer Beziehung sicher zu sehr interessanten Ergebnissen führen wird.

Ueber die Constitution der hier beschriebenen Körper kann mit Sicherheit noch nichts gesagt werden. Nur soviel lässt sich aus den mitgetheilten Ergebnissen folgern, dass offenbar vier NH₄-Gruppen leichter gegen Kalium ausgetauscht werden, als die beiden

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 24, Heft 1.

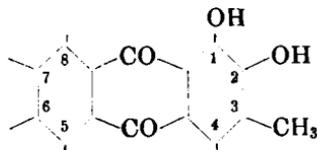
übrigen, dass also ihre Bindung wohl eine andere als die der Letzteren sein muss. Des Weiteren zeigt das Verhalten der Verbindungen beim Umkrystallisiren, dass der Atomcomplex $R_4SiV_2O_{10}$ ($3 R_2O$, SiO_2 , V_2O_5) sicher viel stabiler ist, als dies für die Bindung der Molybdänsäurereste mit jenem und unter einander der Fall ist. Da sich nun bei den sauren Molybdaten eine ganz ähnliche Beweglichkeit der Molybdänsäurereste beobachten lässt, wie dies aus eingehenden Untersuchungen, die auf Veranlassung des Einen von uns von Marckwald ¹⁾, Westphal ²⁾ und Manassewitsch ³⁾ angestellt worden sind, hervorgeht, kann man weiter folgern, dass die Constitution der hier beschriebenen neuen Körper in inniger Beziehung zu derjenigen der sauren Molybdate steht; deswegen bedarf es zunächst der Discussion der Letzteren, was demnächst in diesen Berichten von dem Einen von uns geschehen wird.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.
25. Mai 1900.

257. St. von Niementowski: Ueber neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 7. Mai 1900.]
(Eingegangen am 19. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Auffallender Weise ist trotz der grossen Bedeutung des Alizarins über seine nächsten Homologen sehr wenig bekannt. Von sechs theoretisch möglichen Methylalizarinen verzeichnen Beilstein's Handbuch und Richter's Lexicon der Kohlenstoffverbindungen nur ein einziges, nämlich das von O. Fischer ⁴⁾ im Jahre 1875 entdeckte, dessen Structur



fünf Jahre später A. Baeyer und G. Fraude ⁵⁾ bestimmten. Von einer vor mehreren Jahren durchgeführten Untersuchung ⁶⁾ sind in

¹⁾ Dissertation Berlin 1895.

²⁾ Dissertation Basel 1895.

³⁾ Dissertation Bern 1900.

⁴⁾ Otto Fischer, diese Berichte 8, 676.

⁵⁾ Adolf Baeyer und Georg Fraude, Ann. d. Chem. 202, 166.

⁶⁾ Stefan von Niementowski, Monatsh. f. Chem. 12, 620.