

543. Carl Friedheim und William Hope Henderson:
 Ueber Silicovanadinwolframate.

(Eingegangen am 15. August 1902).

Die im Folgenden beschriebenen Silicovanadinwolframate sind bislang unbekannte, wohlcharakterisirte Verbindungen, zu deren Darstellung wir durch die Existenz der von Friedheim und Castendyck ¹⁾ entdeckten und untersuchten Silicovanadinmolybdate veranlasst wurden.

Die früher mitgetheilten theoretischen Erwägungen, auf welche hier nur verwiesen werden möge ²⁾, mussten es von besonderem Interesse erscheinen lassen, wie früher Siliciumdioxyd, Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd, so hier die beiden Erstgenannten und Wolframtrioxyd mit derselben Basis zu kuppeln, ferner festzustellen, ob die vielfach zu Tage tretende Analogie zwischen Molybdän- und Wolframverbindungen auch hier stattfindet, und ob Beziehungen der neuen Verbindungen zu den Silicowolframat^{en} Marignac's ³⁾ und den früher untersuchten Vanadinwolframat^{en} ⁴⁾ vorhanden sind.

Die Ausführung der Arbeit war erst möglich nach Ermittlung einer exacten Methode zur Analyse dieser Verbindungen und besonders zur Trennung von Siliciumdioxyd und Wolframtrioxyd, von der später die Rede sein soll ⁵⁾.

Bildung und Darstellungsmethode.

Behandelt man Gemenge von Wolframat^{en} und Vanadat^{en} oder Wolframvanadate mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so entstehen hierher gehörende Körper in mangelhafter Ausbeute. Am bequemsten und in grosser Menge erhält man dieselben durch Einwirkung von Silicowolframat^{en} auf Vanadate.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1611 [1900].

²⁾ l. c. S. 1612.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [4] 3, 5.

⁴⁾ Rosenheim, Ann. d. Chem. Pharm. 251, 197. Friedheim, diese Berichte 23, 1505 [1890]. Friedheim und Löwy, Zeitschr. für anorgan. Chem. 6, 11.

⁵⁾ Hier sei nur bemerkt, dass es, wie bereits Perillon beobachtet hat (nach Wagner's Jahrb. 1886, 15), gelingt, WO_3 von SiO_2 durch Abtreiben des Ersteren im erhitzten Salzsäureströme zu trennen, und dass dies die Grundlage der von uns benutzten Methode bildet.

Ammoniumverbindungen.

Man verfährt zu ihrer Darstellung wie folgt:

Ammoniumparawolframat¹⁾ wird durch Kochen mit Siliciumdioxydhydrat²⁾ in Silicowolframat verwandelt³⁾ und die von überschüssigem Hydrat durch Filtration befreite Lösung auf dem siedenden Wasserbade mit festem Ammoniumvanadat versetzt. Letzteres, an und für sich in Wasser sehr schwer löslich, geht hierbei leicht in Lösung: ein Zeichen für eine eintretende Umsetzung beider Körper. Die vorher farblose Flüssigkeit nimmt hierbei einen mehr und mehr rothgelben Farbenton an und lässt lebhaft Ammoniak entweichen.

Man verwendet zweckmässig etwa 10—11 Gewichtstheile des Silicowolframates auf 1 Gewichtstheil Vanadat⁴⁾ und arbeitet mit grösseren Mengen, so z. B. mit 422 g des Ersteren, in 2400 ccm Wasser gelöst, und 38.5 g des Letzteren, wobei 319 g der gleich zu beschreibenden Verbindung erhalten werden (63 pCt. der berechneten Menge; s. u.).

Dampft man die so erhaltene Lösung langsam auf dem Wasserbade ein⁵⁾, so scheidet sich unter allmählichem Nachlassen der Ammoniakentwicklung schwerlösliches Ammoniumparawolframat, welches offenbar durch Umsetzung des Silicowolframates gebildet wird, aus; daneben und aus den Mutterlaugen erhält man dunkelbraunrothe, octaëdrische, grosse Krystalle eines Silicovanadinwolframates, welches viel leichter löslich ist.

Damit dasselbe ganz frei von saurem Wolframat erhalten wird, wurde derart verfahren, dass man die in oben beschriebener Weise bereitete Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit möglichst wenig eiskaltem Wasser aufnahm und das quantitativ zurückbleibende Wolframat durch Filtration entfernte; die darauf durch Eindampfen wieder concentrirte Lösung ergab in zwei Anschüssen den gesuchten Körper.

¹⁾ Dasselbe war nach Friedheim und Meyer von Molybdän befreit: Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. 1, 76.

²⁾ Aus Kieselfluorwasserstoffsäure bezw. Siliciumtetrafluorid und Wasser bereitet. — Beide Ausgangsmaterialien müssen absolut frei von Natrium und Kalium sein, weil sich dieselben anderenfalls in den neuen Verbindungen wiederfinden. Aus diesem Grunde darf auch nicht mit gewöhnlichen Glasgefässen gearbeitet werden.

³⁾ Methode von Marignac.

⁴⁾ Bei Anwendung von weniger Vanadat erhält man, neben unverändertem Silicowolframat, lichtgelbe, gut krystallisirbare Körper, die noch nicht untersucht sind. Geht man mit dem Zusatz des Vanadates über die angegebene Grenze hinaus, so scheidet es sich unverändert wieder aus.

⁵⁾ Beim Kochen tritt leicht Zersetzung unter Abscheidung von Vanadin-pentoxydhydrat ein.

Er hat die Zusammensetzung:

$$(NH_4)_6SiV_2W_{10}O_{40} + 21 H_2O \text{ oder}$$

	3 (NH ₄) ₂ O	SiO ₂	V ₂ O ₅	10 WO ₃	+ 21 H ₂ O	
Ber.	5.03	1.93	5.88	74.95	12.21	
Gef. Ansch.	I. 5.00	2.04	5.97	75.00	12.48	Diff.
» »	II. 5.05	1.91	5.92	75.04	12.25	» .

Die Verbindung bildet dunkelbraunrothe, octaëdrische, anscheinend reguläre Krystalle, welche bei langsamer Bildung eine Kantenlänge von mehreren Centimetern erreichen können. $D^{20} = 3.428$ (in Benzol bestimmt). 1 ccm der bei 17.5⁰ gesättigten wässrigen Lösung enthält 0.6652 g der wasserhaltigen Substanz; Dichte dieser Lösung = 1.4505.

Der Körper ist aus Wasser unzersetzt umkrystallisirbar¹⁾; die wässrige Lösung zeigt Reactionen, die später erörtert werden sollen. —

Wenn man das Reactionsproduct zwischen Ammoniumsilico-Wolframat und -Vanadat nicht vollständig zur Trockne verdampft, sondern der fractionirten Krystallisation unterwirft, so entstehen abwechselnd Ammoniumparawolframat²⁾ und ein äusserlich von dem eben beschriebenen garricht zu unterscheidendes Silicovanadinwolframat

$$(NH_4)_6SiV_2W_9O_{37} + 24 H_2O \text{ oder}$$

	3 (NH ₄) ₂ O	SiO ₂	V ₂ O ₅	9 WO ₃	+ 24 H ₂ O	
Ber.	5.34	2.05	6.25	71.59	14.80	
Gef.	5.30	2.02	6.33	71.86	14.38	Diff.

Dasselbe ist gleichfalls aus Wasser unverändert umkrystallisirbar, hat aber ein etwas geringeres spec. Gewicht, nämlich 3.396 — ceteris paribus — als die oben beschriebene Verbindung³⁾.

Beide Körper, welche als Hexaammonium-monosilicium-divanadin-Nono- bzw. Dekawolframat zu bezeichnen wären, unterscheiden sich demnach, abgesehen von dem Wassergehalt, lediglich von einander durch die Elemente von einem Molekül Wolframtrioxyd; bei beiden ist ferner, wie aus der Fähigkeit, sich unverändert umkrystallisiren zu lassen, hervorgeht, der saure Gesamtcomplex ungemain beständig.

Dies kommt auch darin zum Ausdruck, dass sich andere, hierher gehörende Körper auf verschiedenem Wege erhalten lassen.

Dekaverbindungen (Verhältniss SiO₂:WO₃ = 1:10)

Natriumverbindung, Na₆SiV₂W₁₀O₄₀ + 29 H₂O. Zu ihrer Darstellung wurden 80 g Ammoniumsilicowolframat in wässriger Lö-

¹⁾ Auf den Umstand, dass hierbei ein Körper, der nur 20 Mol. Wasser enthält, auskrystallisirt, braucht kein Gewicht gelegt zu werden.

²⁾ Dies beweist, dass erst bei Concentration der gemischten Lösungen die Umsetzung allmählich vor sich geht.

³⁾ Materialmangel stand bislang der Bestimmung der übrigen Constanten im Wege.

sung mit 400 ccm einer 6.8-procentigen Lösung von Natriumvanadat, NaVO_3 , versetzt, die sich gelbroth färbende Mischung auf dem Wasserbade stark eingeengt — wobei Ammoniak entweicht — und schliesslich gestört krystallisirt.

Das ausfallende, fein krystallinische, rothgefärbte Product (60 g Ausbeute) ist ein Gemenge von Ammoniumparawolframat, saurem Natriumvanadat und der gesuchten Verbindung. Ersteres bleibt beim Behandeln mit Eiswasser zurück, die Letztere kann durch langsames Krystallisiren der Lösung in reinem Zustande erhalten werden, das saure Vanadat bleibt in der Mutterlauge.

	$3\text{Na}_2\text{O}$	SiO_2	V_2O_5	10WO_3	$+ 29\text{H}_2\text{O}$
Ber.	5.69	1.83	5.57	70.94	15.97
Gef.	5.91	1.80	6.16	69.81	15.61 Diff.

Die rothbraunen Krystalle gleichen vollständig denen der Ammoniumverbindung, nur ist die Löslichkeit weit grösser, weswegen auch die Reindarstellung sehr schwierig ist. D^{20} (in Benzol) = 3.344.

Kaliumverbindung, $\text{K}_6\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40} + 22\text{H}_2\text{O}$. Sie wurde bei der weiter unten beschriebenen Darstellung der Nonoverbindungen erhalten und bildet braunrothe Octaëder, welche ebenfalls unzersetzt umkrystallisirbar sind. D^{20} (in Benzol) = 3.664.

	$3\text{K}_2\text{O}$	SiO_2	V_2O_5	10WO_3	$+ 22\text{H}_2\text{O}$
Ber.	8.70	1.85	5.62	71.60	12.23
Gef.	8.85	1.81	5.62	72.14	11.84 Diff.

Barymverbindung, $\text{Ba}_3\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40} + 28\text{H}_2\text{O}$. 40 g der Ammoniumverbindung werden mit Wasser zu 80 ccm gelöst und mit 24 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Baryumchlorid versetzt: nach 24 Stunden sind 38 g eines durch etwas Chlor und Ammonium verunreinigten Körpers gebildet, der durch Umkrystallisiren der Ammoniumverbindung im äusseren Habitus gleichende, aber etwas tiefer roth gefärbte Krystalle ergibt.

	3BaO	SiO_2	V_2O_5	10WO_3	$+ 28\text{H}_2\text{O}$
Ber.	12.98	1.70	5.22	65.22	14.39
Gef.	13.02	1.70	5.17	65.82	14.29

Der Körper ist in Wasser viel schwerer löslich als die bisher beschriebenen Verbindungen, scheidet sich daher beim Vermischen ihrer concentrirten, wässrigen Lösungen mit Baryumchlorid (10 pCt.) sofort aus. 1 ccm der bei 17.5° gesättigten Lösung enthält 0.0384 g der Verbindung. Spec. Gew. dieser Lösung = 1.0307. D^{20} des festen Körpers (in Benzol) = 3.66.

Kaliumammoniumverbindung, $(\text{NH}_4)\text{K}_5\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40} + 23\text{H}_2\text{O}$. Werden kaltgesättigte Lösungen der Ammoniumverbindung und von Kaliumchlorid mit einander gemischt, so erhält man nach einigem Stehen die durch etwa 1 pCt. Chlorkalium verunreinigte Verbindung.

Durch Umkrystallisiren gereinigt, gleicht auch sie vollständig der Ammoniumverbindung, ist jedoch etwas schwerer als diese in Wasser löslich: 1 ccm dieser bei 17.5° gesättigten Lösung enthält 0.5072 g des Körpers. D^{20} dieser Lösung = 1.3462.

	$\frac{(\text{NH}_4)_2\text{O}}{2}$	$\frac{5\text{K}_2\text{O}}{2}$	SiO ₂	V ₂ O ₅	10WO ₃	23H ₂ O
Ber.	0.80	7.26	1.85	5.64	71.67	12.78
Gef.	0.82	7.26	1.88	6.07	71.45	12.79

Der Körper ist gleichfalls aus Wasser unverändert umkrystallisirbar; nicht nur der saure Gesamtcomplex, sondern auch das Verhältniss $\text{NH}_4:\text{K} = 1:5$ bleibt hierbei unverändert, was gegen das Vorliegen einer isomorphen Mischung spricht.

Ammoniumkaliumbaryumverbindung, $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{BaSiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40} + 25\text{H}_2\text{O}$. Prachtvolle, in mehreren Combinationen des Octaëders mit den anderen holoëdrischen, regulären Formen ausgebildete Krystalle, die sich bei langsamer Verdunstung der gemischten Lösung der einzelnen Salze bilden.

	(NH ₄) ₂ O	K ₂ O	BaO	SiO ₂	V ₂ O ₅	10WO ₃	+ 25H ₂ O
Ber.	1.57	2.84	4.62	1.81	5.54	69.60	13.59
Gef.	1.40	2.90	5.26	1.82	5.94	69.60	13.51

Nonverbindungen (Verhältniss SiO₂:WO₃ = 1:9).

Es ist bereits ermittelt worden, dass durch Umsetzung der oben beschriebenen Ammoniumverbindung, $(\text{NH}_4)_3\text{SiV}_2\text{W}_9\text{O}_{37} + x\text{H}_2\text{O}$, mit anderen Salzen direct hierher gehörende Körper erhalten werden, doch konnten die betreffenden Versuche wegen Materialmangels noch nicht in genügend grossem Maassstabe durchgeführt werden.

Kaliumverbindungen.

Auf anderem Wege werden Verbindungen dieser Reihe wie folgt erhalten: Oben wurde gezeigt, dass durch Umsetzung der Ammoniumverbindung der Dekareihe mit Kaliumchlorid keine reine Kaliumverbindung, sondern lediglich eine Ammoniumkaliumverbindung erhalten werden kann.

Es wurde deswegen versucht, Kaliumsilicowolframat mit Kaliumvanadat direct umzusetzen.

Zur Darstellung des Ersteren wurde molybdänfreies Kaliumparawolframat¹⁾ in der bei der Gewinnung des Ammoniumsilicowolframates beschriebenen Weise in Kaliumsilicowolframat übergeführt und die durch fractionirte Krystallisation der Lösung gewonnenen Einzelschüsse sorgfältig mit einander vermengt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, also bis auf den

¹⁾ Friedheim u. Meyer l. c.

Wassergehalt dem sogen. neutralen Silicodeciwolframate Marignac's. Diejenige des Kaliumvanadats war $KVO_3(K_2O.V_2O_5)$.

Lässt man nun, um zu einem Körper $3 K_2O.SiO_2.V_2O_5.10 WO_3$ zu gelangen, 1 Mol.-Gew. $K_2O.V_2O_5$ auf 1 Mol.-Gew. $4 K_2O.SiO_2.10 WO_3$ in wässrige Lösung einwirken, so müssen nothwendig 4 Mol. KOH frei werden. Bei der Umsetzung der Ammoniumverbindungen kann die Base, weil flüchtig, durch Erwärmen entfernt werden, hier ist dies nicht der Fall! Da nun Basen, wie weiter unten geschildert, die Silicovanadinwolframate — gleich allen sogen. complexen, d. h. condensirten Salzen — spalten bezw. zersetzen, musste versucht werden, durch Zusatz von verdünnter Essigsäure die hier frei werdende Basis zu neutralisiren, d. h. unschädlich zu machen.

Man arbeitet deswegen wie folgt: 150 g Kaliumsilicowolframat und 30 g Kaliumvanadat werden in wässriger Lösung auf dem siedenden Wasserbade mit einander vermischt, das hellgelb gefärbte Gemenge mit Essigsäure bis zur intensiven Rothfärbung versetzt und das Reactionsproduct bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet.

Ein zunächst sich abscheidendes, mikrokrystallinisches Pulver scheint ein Gemenge von saurem Wolframat und Vanadat oder ein Wolframvanadat zu sein und wurde nicht weiter untersucht. Sodann bildeten sich ca. 52 g carminrother Krystalle, die also die Farbe von sauren Vanadaten haben, jedoch gleichfalls Silicovanadinwolframate, allerdings nicht mit dem erwarteten Verhältniss $SiO_2:WO_3 = 1:10$, sind.

Ihre Zusammensetzung

$K_{14}Si_2V_6W_{18}O_{80} + 42H_2O$ oder $7 K_2O.2 SiO_2.3 V_2O_5.18 WO_3 + 42H_2O$ scheint auf den ersten Blick sehr complicirt, doch erkennt man sofort, dass auch hier eine Verbindung der Nonoreihe mit dem Verhältniss $SiO_2:WO_3 = 1:9$ vorhanden ist, und es wird gleich zu zeigen sein, dass es sich um einen Körper handelt, welcher zu der Ammoniumverbindung dieser Reihe in naher Beziehung steht.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser geht er in die kaliumärmere Verbindung

$K_{12}Si_2V_6W_{18}O_{79} + 31H_2O$ oder $6 K_2O.SiO_2.3 V_2O_5.18 WO_3 + 31 H_2O$ über.

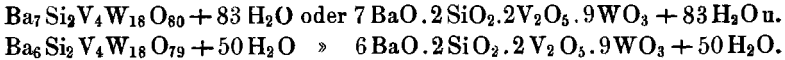
Beide Körper sind carminroth gefärbt und gehören dem monoklinen System an, unterscheiden sich also in Farbe und Krystallform von den übrigen Verbindungen. Auch sind sie schwerer löslich als diese.

		K_2O	SiO_2	V_2O_5	WO_3	H_2O
Verb. mit 7 K_2O .	Ber.	10.51	1.92	8.73	66.79	12.05
	Gef.	10.73	1.94	8.51	67.14	12.38 Diff.
Verb. mit 6 K_2O .	Ber.	9.44	2.01	9.15	70.02	9.38
	Gef.	9.41	2.04	8.89	70.78	9.45 Diff.

Aus der Mutterlauge dieser beiden Verbindungen wurde die oben beschriebene Kaliumverbindung der Dekareihe isolirt.

Setzt man die wässrigen Lösungen der beiden Kaliumverbindungen in der oben beschriebenen Weise mit Baryumchlorid um und unterwirft die entstehenden feinkrystallinischen Niederschläge der Umkrystallisation in der Kälte, so erhält man die entsprechenden

Baryumverbindungen,



Beide sind rothbraun gefärbt, in Wasser schwer löslich und krystallisiren rhombisch.

		BaO	SiO ₂	V ₂ O ₅	WO ₃	H ₂ O
Verb. mit 7 BaO.	{ Ber.	14.41	1.62	7.39	56.60	19.98
	{ Gef.	13.91	1.62	7.05	57.17	20.16 Diff.
Verb. mit 6 BaO.	{ Ber.	13.85	1.80	8.20	62.74	13.41
	{ Gef.	13.43	1.78	6.25	62.21	13.38 Diff.

Die Möglichkeit, die Kaliumverbindungen ohne Aenderung in dem Verhältniss der Einzelbestandtheile des sauren Restes zu einander umkrystallisiren zu können, ihre Ueberführbarkeit in die entsprechenden Baryumverbindungen lässt auch sie als sehr beständige Körper erkennen.

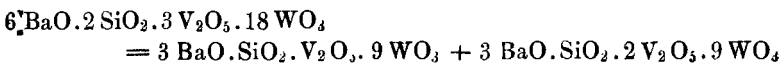
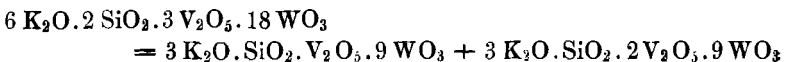
Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass auch hier entsprechende Ammonium- und Natrium-Verbindungen darstellbar sind, über welche später berichtet werden soll.

Die Erörterung der

Natur der Silicovanadinwolframate

möge mit derjenigen des zuletzt beschriebenen, anscheinend am complicirtesten zusammengesetzten Körper beginnen.

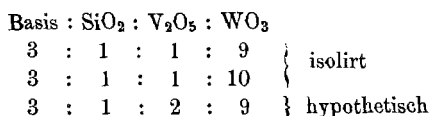
Ihre Formel lässt sich, wie folgt, zerlegen:



Sie lassen sich also auffassen als Verbindungen von Gliedern der Nonoreihe, deren Repräsentant die oben beschriebene Ammoniumverbindung ist, mit Gliedern einer bisher nicht isolirten, aber zweifelsohne fassbaren Reihe, welche den sauren Rest $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ enthält.

Die Körper mit 7 Mol. K₂O bzw. 7 Mol. BaO sind dann offenbar basischere Verbindungen dieser Art: sie verwandeln sich ja beim Umkrystallisiren aus Wasser in diejenigen mit 6 Mol. Basis.

Bei dieser Auffassung würden dann drei Reihen von Silicovanadinwolframaten mit dem Verhältniss:

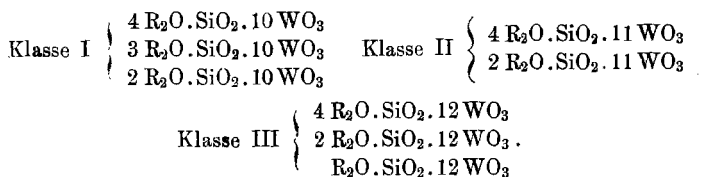


existiren, die in offenbar

Beziehung zu den Silicowolframaten

stehen.

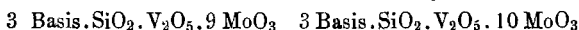
Marignac beschreibt in seiner klassischen Arbeit, der ersten über sogenannte complexe — richtiger condensirte — anorganische Säuren, mehrere, gut charakterisirte Reihen von Silicowolframaten, die hier nach dem Verhältniss Basis:SiO₂:WO₃ aufgeführt werden sollen¹⁾.



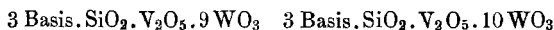
Die Glieder der Reihe 3 R₂O · SiO₂ · V₂O₅ · 9 WO₃ können nun offenbar von der Klasse I durch Ersatz eines Wolframsäurerestes durch den Vanadinpentoxydrest abgeleitet werden, diejenige der Reihe 3 R₂O · SiO₂ · V₂O₅ · 10 WO₃ in gleicher Weise von der Klasse II und von dieser auch die Körper mit SiO₂ · 2 V₂O₅ · 9 WO₃ durch Ersatz zweier WO₃-Reste durch zwei V₂O₅-Reste. Dass dieser Ersatz auch bei Verbindungen der Klasse III eintreten kann und bei jeder Klasse sich auf mehr als ein Mol. WO₃ erstrecken wird, erscheint nach bisher gemachten Erfahrungen ganz sicher.

Die Beziehung zu den Silicovanadinmolybdaten ist gleichfalls eine klar ersichtliche.

Den früher beschriebenen Silicovanadinmolybdaten



entsprechen in Zusammensetzung, Farbe und Krystallform die Silicovanadinwolframate



während die den Silicovanadinmolybdaten mit 11—12 Mol. MoO₃ entsprechenden Wolframverbindungen noch nicht erhalten wurden.

Sowohl die Nonomolybdän- als Nonowolfram-Verbindungen sind unersetzt umkrystallisirbar, was gleichfalls von den Dekawolframver-

¹⁾ Es werden sicherlich von jeder Klasse Körper, die 1, 2, 3 oder 4 Mol. Gew. Basis enthalten, darstellbar sein. Fr.

bindungen gilt, während die Dekamolybdänverbindungen, wie früher ausführlich gezeigt, sich beim Umkrystallisiren zerlegen!

Eine grössere Beständigkeit der höher sauren Wolframate als der entsprechenden sauren Molybdate ist nun in der That vielfach zu beobachten: erinnert möge nur daran sein, dass die Parawolframate des Ammoniums und Kaliums unverändert umkrystallisirbar sind, die entsprechenden Paramolybdate dagegen durch Wasser gespalten werden, das Erstere bei längerem Stehen der gesättigten Lösung, das Letztere sofort¹⁾.

Nicht nur zu den Silico-Molybdaten und -Wolframat, sondern auch zu den sauren Molybdaten und Wolframat stehen demnach die früher und hier beschriebenen vanadinhaltigen Körper in naher Beziehung, während zu Molybdän- und Wolfram-Vanadaten eine solche nicht erkennbar ist.

Diese Beziehungen müssen auch offenbar in Constitutionsformeln zum Ausdruck zu bringen sein, doch muss von der Aufstellung solcher vorläufig Abstand genommen werden. Zwar gelingt es ohne Schwierigkeiten, mit Hülfe des gebräuchlichen Valenzbegriffes für die Silico-wolframate solche aufzustellen²⁾, und von diesen ausgehend, in oben auseinandergesetzter Weise auf dem Wege der Substitution auch solche für die neuen Verbindungen abzuleiten; dies dürfte sich aber erübrigen, bevor nicht sämtliche Eigenschaften derselben ganz genau durchforscht sind.

In der Dissertation des Einen von uns³⁾ findet sich bereits eine Reihe diesbezgl. Angaben, von denen hier nur die folgenden hervorgehoben werden sollen:

Verdünnte Säuren und Basen geben ohne Abscheidung von Kieselsäure mit den wässrigen Lösungen von Silicovanadinwolframat unter Veränderung der Farbe derselben Spaltungsproducte.

Concentrirte Säuren und Basen zerlegen dieselben vollständig in die Componenten, zum Theil unter Abscheidung der Säuren.

Bleiacetat, Silber- und Mercurio-Nitrat geben mehr oder weniger unlösliche, charakteristisch gefärbte Niederschläge, die sich beim Stehen unter den Mutterlaugen in krystallinische Verbindungen verwandeln.

Mercurichlorid fällt nicht, giebt aber einen schön krystallisirten Körper. —

Es ist bereits früher darauf hingewiesen worden, dass die verwickelte Zusammensetzung der Verbindungen, welche drei saure Reste

¹⁾ Vergl. Gmelin-Kraut II, 2 S. 196 und 202.

²⁾ Vergl. Friedheim, Zur Geschichte der condensirten anorganischen Säuren (Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 254).

³⁾ Bern 1902.

enthalten, an Scharfsinn, Geschicklichkeit und Geduld des Analytikers die grössten Anforderungen stellt: die oben mitgetheilten Ergebnisse sind in zweijähriger Arbeit erhalten worden, und kann daher erst nach längerer Zeit über die Fortsetzung dieser Arbeit berichtet werden.

Bern. Anorganisches Laborat. der Universität, 12. August 1902.

544. L. Vanino: Ueber eine neue Bildungsweise von Trithioformaldehyd.

[Mittheilg. a. d. chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 2. August 1902.)

Bei der Darstellung von Trithioformaldehyd geht man bekanntlich von einem Gemisch, bestehend aus 1 Vol. Formaldehydlösung und 2–3 Vol. concentrirter Salzsäure, aus und sättigt dasselbe mit Schwefelwasserstoff. Wie ich nun gefunden habe, entsteht der Körper auch aus einer angesäuerten Thiosulfatlösung mittels Formaldehyd. Wenn man nämlich eine Natriumthiosulfatlösung mit Formaldehyd versetzt, so wird die Ausscheidung von Schwefel durch Säuren in auffallender Weise verhindert. Erhitzt man eine derartige Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so lässt sich eine Schwefelabscheidung beobachten, und nach längerem Erwärmen erfolgt reichliche Bildung einer weissen, flockigen Substanz, unter gleichzeitigem Auftreten eines lauchartig riechenden Körpers. Diese Beobachtung veranlasste mich zu einer eingehenderen Untersuchung. Für den speciellen Versuch benutzte ich das als chemisch rein bezeichnete Natriumthiosulfat und mehrfach destillirtes Wasser. Zur Darstellung wurden 200 g Thiosulfat in 1 L Wasser gelöst, 200 g käufliche Formaldehydlösung zu etwa 40 pCt. hinzugefügt und allmählich 2 L 3.5-procentige Salzsäure zugegeben. Die Lösung blieb klar, eine manchmal auftretende, schwache Trübung wurde durch Schütteln mit viel Filtrirpapier entfernt. Nach ungefähr 1½ Stunden langem Erhitzen trat die Abscheidung eines weissen Körpers ein. Die nähere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass ein Gemisch von Schwefel und einer Substanz vorlag, die in Alkohol sehr schwer, in Benzol leichter, in Aceton am leichtesten löslich war. Aus der Benzollösung schied sich nach mehrtägigem Stehen ein in verfilzten Nadeln prächtig krystallisirter Körper ab, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren nahezu geruchlos war. Eigenschaften und Analyse dieser Verbindung ergaben die Identität mit dem s. Z. von A. W. Hofmann entdeckten Trithioformaldehyd.

Ber. C 26.09, H 4.35.

Gef. » 26.34, » 4.43.