

Publication wissentlich verletzt, und veranlassen mich daher zu folgenden kurzen Bemerkungen.

Die Einwirkung von Methylsulfat auf Phenylmagnesiumbromid habe ich im November 1902 mit meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Zinggeler untersucht; nachdem ich über den Verlauf der Reaction Klarheit erlangt hatte, übergab ich das Thema im December 1902 Hrn. Zilkens zur weiteren Ausarbeitung. Zu Ostern 1903 erfuhr Hr. Houben durch Zilkens das Thema, welches ich Letzterem als Promotionsarbeit gestellt hatte, und bemerkte dann gesprächsweise, dass er ähnliche Versuche angestellt habe, ohne aber auch nur andeutungsweise über seine Ergebnisse oder über die Natur der Verbindungen, welche er in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hatte, etwas mitzuthemen. Nachdem Hr. Houben darüber orientirt war, dass ich das Thema durch meine Schüler bearbeiten lasse, hätte er sich, durch eine briefliche Mittheilung an mich, berechnigte Prioritätsansprüche in einfacher Weise wahren können, was er aber nicht gethan hat.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

605. Alexander Just: Ueber ein complexes Doppelsalz der manganigen Säure und der Wolframsäure.

(Eingegangen am 28. October 1903.)

Im Jahre 1854 hat Struve¹⁾ complexe Manganmolybdate hergestellt, denen er die Formel $5 R_2 O \cdot Mn O_3 \cdot 16 Mo O_3 + x aq$ zuschrieb. Später stellten dann Pechard²⁾ und in neuerer Zeit Rosenheim und Itzig³⁾, sowie Friedheim und Samelson⁴⁾ eine ganze Reihe solcher complexer Salze dar, die sich theils vom dreiwertigen, theils vom vierwertigen Mangan ableiten. In Anbetracht der grossen Aehnlichkeit im chemischen Verhalten des Molybdäns und des Wolframs unternahm ich es, die entsprechenden Wolframsalze herzustellen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der complexen Salze diente gewöhnliches, käufliches Natriumwolframat; das Mangansalz gelangte in Form von Mangansulfat zur Anwendung. Als Oxydationsmittel wurden Persulfate verwendet. Zweifellos lässt sich auch eine

¹⁾ Petersb. Akad.-Ber. 12, 142 und Journ. für prakt. Chem. 61, 449.

²⁾ Compt. rend. 125, 29. ³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 76.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 65.

ganze Reihe solcher Salze herstellen, doch wurde zuvörderst nur eines derselben genau untersucht, und zwar das Natriumsalz einer complexen Säure, als deren Componenten die manganige Säure und die Wolframsäure erscheinen. Zweckmässig stellt man nun dieses Salz auf folgende Weise her: 100 g Natriumwolframat werden in 100 ccm heissem Wasser gelöst und die Lösung in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Nun giesst man eine Lösung von 5 g Mangansulfat in 10 ccm Wasser in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit, wobei sich flockiges, weissgelbes Manganowolframat ausscheidet. Man rührt mit dem Glasstab um und trägt 14 g Natriumpersulfat in die Flüssigkeit ein. Die Farbe der Flüssigkeit wird augenblicklich zuerst röthlich, dann intensiv roth, beiläufig von der Farbe der Uebermangansäure, die auch thatsächlich als Nebenproduct auftritt. Man erhält die Flüssigkeit etwa eine Viertelstunde in beständigem Sieden, wobei Sorge zu tragen ist, dass das verdampfte Wasser wieder ersetzt wird, sodass die Lösung stets das ursprüngliche Volumen beibehält. Dann verdünnt man die nunmehr tiefrothe Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und saugt ab. Auf dem Filter verbleibt etwas Mangansuperoxyd, dessen Entstehen nicht zu vermeiden ist. Das Filtrat lässt man langsam erkalten, wobei sich reichlich rothe Krystalle des oben erwähnten Salzes ausscheiden. Dieselben sind von der Farbe des Kaliumbichromats, manchmal, wenn sie mikrokristallinisch ausfallen, etwas gelblicher. Man trennt die Krystalle durch Absaugen von der Mutterlauge und presst sie gut zwischen Filtrirpapier ab.

Die Analyse des Salzes wurde in folgender Weise ausgeführt: Eine gewogene Menge wurde in heissem Wasser gelöst und, mit Salzsäure versetzt, in einer Schale im Wasserbade eingedampft. Die abgeschiedene Wolframsäure wurde filtrirt, mit viel salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann sammt dem Filter (im Gegensatz zu der bisher üblichen Methode, nach welcher man die Wolframsäure sorgfältig vom Filter trennt) in den Platintiegel gebracht und in üblicher Weise geglüht und gewogen. Im Filtrat wurde nach dem Versetzen mit reinem Wasserstoffsuperoxyd das Mangan mit Ammoniak gefällt, filtrirt, sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen, um die letzten Spuren von Natriumsalz zu entfernen, und als Mn_3O_4 bestimmt. Das Natrium wurde im Filtrat in üblicher Weise als Natriumchlorid bestimmt. Die Wasserbestimmung wurde nach der gewöhnlichen directen Methode ausgeführt. Der active Sauerstoff wurde oxydimetrisch bestimmt und zwar auf folgende Art: Eine gewogene Menge des Salzes wurde in heissem Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von zehntelnormaler Ferrosulfatlösung versetzt und dann mit Schwefelsäure stark angesäuert. Es tritt sofort Reduction des Salzes unter Entfärbung und Abscheidung von Wolframsäure ein. Das überschüssige Ferro-

sulfat wurde mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt und aus den so erhaltenen Zahlen der active Sauerstoff berechnet.

1.5249 g Sbst.: 1.011 g WO_3 , entsprechend 66.29 pCt. WO_3 . — 1.0917 g Sbst.: 0.7198 g WO_3 , entsprechend 65.93 pCt. WO_3 .

1.5249 g Sbst.: 0.0651 g Mn_2O_4 , entsprechend 4.86 pCt. Mn_2O_4 . — 1.0917 g Sbst.: 0.0471 g Mn_2O_4 , entsprechend 4.91 pCt. Mn_2O_4 .

1.5249 g Sbst.: 0.3059 g NaCl , entsprechend 10.64 pCt. Na_2O . — 1.0917 g Sbst.: 0.2208 g NaCl , entsprechend 10.73 pCt. Na_2O .

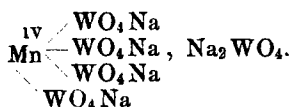
0.7140 g Sbst.: 0.1289 g H_2O , entsprechend 18.05 pCt. H_2O . — 0.7163 g Sbst.: 0.1291 g H_2O , entsprechend 18.05 pCt. H_2O .

4.201 g Sbst. verbrauchten 45.2 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.00569 g Fe), entsprechend 0.876 pCt. activem Sauerstoff. — 3.0402 g Sbst. verbrauchten 31.4 ccm KMnO_4 , entsprechend 0.841 pCt. activem Sauerstoff.

Diese Zahlen stimmen mit denen überein, die sich aus der Formel $3 \text{Na}_2\text{O}$, 5WO_3 , Mn_2O_4 , $18 \text{H}_2\text{O}$ berechnen, nämlich $\text{Na}_2\text{O} = 10.58$ pCt., $\text{WO}_3 = 66.00$ pCt., $\text{Mn}_2\text{O}_4 = 4.95$ pCt., $\text{H}_2\text{O} = 18.44$ pCt., activer Sauerstoff = 0.91 pCt.

Das Salz leitet sich also vom vierwerthigen Mangan ab und kann als das Natriumsalz einer complexen Säure betrachtet werden, als deren Componenten die manganige Säure und die Wolframsäure anzusehen sind.

In heissem Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, die Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abscheidung von Mangansuperoxyd. Ebendasselbe findet bei mehrtägigem Stehen in der Kälte statt. Das Salz lässt sich deshalb nicht aus Wasser umkrystallisiren, wohl aber gelingt dies aus einer Lösung von Natriumwolframat. Eben wegen dieser Eigenschaft möchte ich das Salz als ein Doppelsalz von Natriummangantetrawolframat und Natriumwolframat ansehen und nehme deshalb folgende Constitutionsformel an:



Die Lösung des Salzes gibt mit den meisten Metallsalzlösungen Fällungen. Auch Kaliumsalze werden gefällt unter Bildung eines rothen, amorphen Niederschlages, der aber nach einiger Zeit krystallinisch wird. Dieses rothe Kaliumsalz bildet den Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ebenso wie die normalen Wolframate geben auch die Polywolframate und Metawolframate, bei analoger Behandlung mit Mangansulfat und Persulfaten versetzt, rothe Lösungen, aus denen sich krystallisirte

Salze gewinnen lassen, und ich hoffe, demnächst Weiteres darüber berichten zu können.

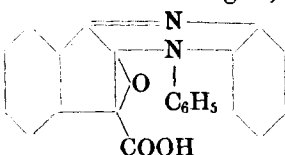
Es ist mir ein Bedürfniss, Hrn. Prof. Dr. G. Vortmann für das rege, meinen Versuchen zugewandte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

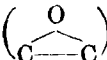
606. Otto Fischer: Ueber die Oxydation des Rosindons und Naphtphenazins mit Chromsäure.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

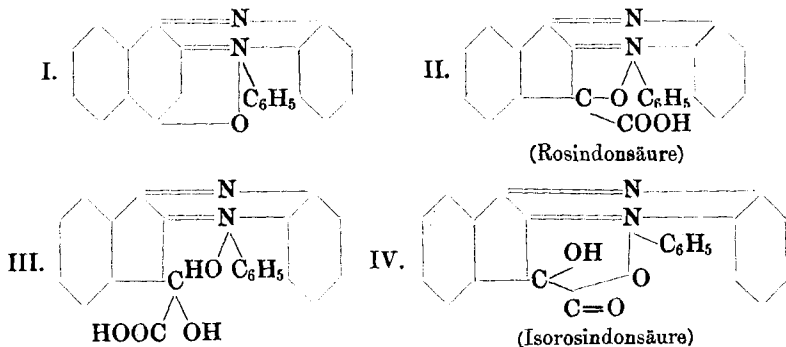
(Eingegangen am 26. October 1903.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde gezeigt, dass Rosindon bei der Oxydation mit Chromsäure durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff in eine Säure — Rosindonsäure — übergeht, für welche

damals die provisorische Formel  aufgestellt

wurde. Der Oxydationsverlauf wurde also analog der Bildung von Diphenylglykolsäure aus Phenanthren resp. Phenanthrenchinon aufgefasst, wobei allerdings die in obiger Formel angenommene Sauerstoffbindung () unsicher erscheinen musste. Geht man aber bei

der Construction einer Formel für die Rosindonsäure von der Orthochinonformel des Rosindons (I), aus, so wird es entschieden plausibler, dass diese Substanz eher dem Bilde (II) entspricht, wonach sie



¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 246 [1891].