

0.2185 g Sbst.: 0.2797 g CO₂, 0.1568 g H₂O. — 0.1392 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 747 mm). — 0.1655 g Sbst.: 0.2734 g AgCl.

C₅H₁₄N₂Cl₂. Ber. C 34.67, H 8.15, N 16.19, Cl 40.98.

Gef. » 34.91, » 8.03, » 16.40, » 40.87.

4-Amino-piperidin-Chlorhydrat schmilzt bei raschem Erhitzen bei 332—335° unter Zersetzung. In Wasser ist es leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Werden einige Gramme des Chlorhydrats mit 40-prozentiger Kalilauge versetzt, so scheidet sich die Base als Flüssigkeitsschicht ab. Die Base hält Wasser derartig fest, daß es bei Anwendung kleinerer Mengen nicht gelang, sie wasserfrei zu erhalten.

4-Amino-piperidin-Chloroplatinat fällt beim Vermischen der wäßrigen Lösung der Komponenten aus. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in derben, an den Enden zugespitzten Prismen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

0.2884 g Sbst.: 0.1109 g Pt.

C₅H₁₄N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 38.27. Gef. Pt 38.45.

84. Wilhelm Prandtl: Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. III.¹⁾

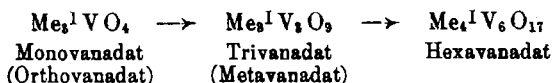
[Mitteil. aus dem Chem. Lab. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 7. April 1915.)

Schon vor längerer Zeit habe ich darauf hingewiesen, daß die kompliziert zusammengesetzten Verbindungen, welche neben Vanadinsäure selenige, Molybdän- oder Wolframsäure enthalten, auf verhältnismäßig einfache Formeln gebracht werden können, wenn man sie als Verbindungen von Hexavanadaten mit Seleniten, Molybdaten oder Wolframaten betrachtet. Die experimentelle Begründung dieser Auffassung wurde bisher nur für die Hexavanadat-Selenite und die Hexavanadat-Molybdate gegeben. Die folgende vierte Abhandlung ist den Vanadat-Wolframaten gewidmet; es wird darin gezeigt werden, daß auch für diese die Formulierung gilt, welche den Vanadat-Molybdaten gegeben wurde. Wie die Umgestaltung der Formeln für letztere eine neue Formulierung der Molybdate, besonders der sogenannten Paramolybdate mit sich brachte²⁾, so ist es auch hier erforderlich, ehe auf die Zusammensetzung der Vanadat-Wolframate näher eingegangen werden kann, einiges vorzuschicken:

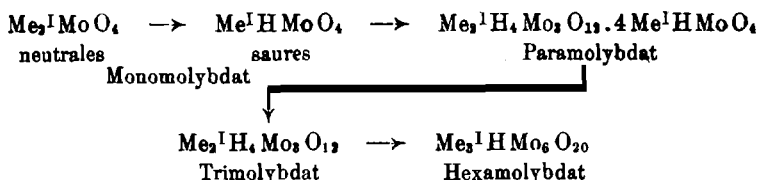
¹⁾ Z. a. Ch. 73, 223: 79, 97 [1912]. ²⁾ Z. a. Ch. 79, 103 [1912].

Über die Konstitution der Wolframate.

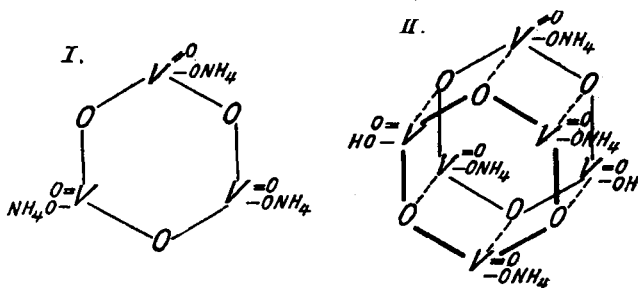
Die Wolframate neigen ebenso wie die Vanadate und Molybdate in neutraler und saurer Lösung zur Hydrolyse und Polymerisation. Durch die Untersuchungen von P. Düllberg¹⁾ und von W. Prandtl und L. Hess²⁾ ist nachgewiesen, daß die Vanadate bei der Hydrolyse bzw. bei der Einwirkung von Wasserstoffionen folgende Umwandlung erleiden:



Ein ganz analoges Verhalten zeigen die Molybdate: die neutralen Salze gehen infolge von Hydrolyse zunächst in saure Monomolybdate, und diese bei weiterer Einwirkung von Wasserstoffionen in Trimolybdate und schließlich in Hexamolybdate über. Intermediär bilden sich sehr beständige und gut charakterisierte Verbindungen von 4 Mol. saurem Monomolybdat mit 1 Mol. Trimolybdat, die als Paramolybdate längst bekannt sind:



Vielleicht kann man sich die Trivanadat- und Trimolybdat-Moleküle als Sechsringe von je 3 Vanadin- und Sauerstoff- bzw. je 3 Molybdän- und Sauerstoffatomen vorstellen, z. B.:



Die Hexavanadat- und Hexamolybdat-Moleküle lassen sich dann als Doppelsechsringe darstellen (II.). In den Vanadatseleniten und Vanadatmolybdaten kann man sich in derartige Gebilde SeO_2 - bzw. Molybdatmoleküle regelmäßig eingelagert denken.

¹⁾ Ph. Ch. 45, 129 [1903]. ²⁾ Z. a. Ch. 82, 103 [1913].

Es fragt sich nun, ob auch die Wolframate bei der Einwirkung von Wasserstoffionen ein analoges Verhalten zeigen, so daß man die obigen Betrachtungen auch auf sie anwenden kann. Das ist wohl der Fall; es lassen sich sogar auf diese Weise längst bekannte Beobachtungen verschiedener Forscher, die man bisher nur schwierig oder gar nicht erklären konnte, ganz ungezwungen deuten. Man hat nur nötig, die Formeln für die verschiedenen Arten der Wolframate, der Para- und Metawolframate, entsprechend abzuändern. Wenn dann die neuen Formeln die Erscheinungen übersichtlicher und einheitlicher darstellen als die bisher gebräuchlichen, so werden sie den Vorwurf, daß sie ebensowenig wie die früheren durch Molekulargewichtsbestimmungen gestützt sind, ertragen können. Ihre Hauptstütze ist vorläufig ihre Analogie mit den Formeln für die Vanadate und Molybdate, für deren Berechtigung früher Beweise erbracht wurden.

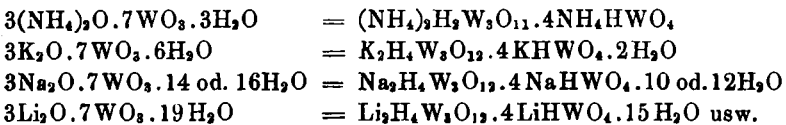
Man unterscheidet gegenwärtig im wesentlichen drei Arten von Wolframaten:

1. die sogenannten normalen Wolframate, $\text{Me}^{\text{I}}\text{WO}_4$; sie erleiden in wäßriger Lösung Hydrolyse und gehen zunächst in saure Salze $\text{Me}^{\text{I}}\text{HWO}_4$ über. Im Folgenden sollen sie als neutrale und saure Monowolframate bezeichnet werden;

2. die Parawolframate, $3\text{Me}^{\text{I}}\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, die aus den Monowolframaten durch weitere Abspaltung von Basis (z. B. unter der Einwirkung schwacher Säuren) entstehen;

3. die Metawolframate, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; sie entstehen bei der längeren Einwirkung von Wasserstoffionen auf die Parawolframate und unterscheiden sich von den übrigen Wolframaten dadurch, daß in ihnen die Wolframsäure durch Säuren nicht mehr gefällt wird. Sie gleichen also hierin den sauren Molybdänsäurelösungen.

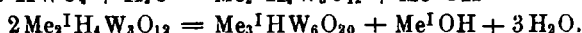
Die Bildungsweise und die Zusammensetzung der Parawolframate ist ganz analog der der Paramolybdate; es ist ihnen infolgedessen auch die analoge Formel zuzuschreiben. Sie sind zu betrachten als Verbindung von 1 Mol. Triwolframat mit 4 Mol. saurem Monowolframat. Es ist z. B.:



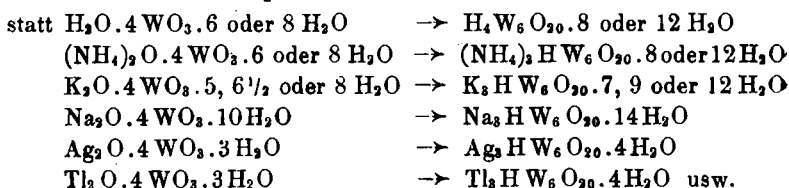
Ihre Bildung aus den Monowolframaten unter der Einwirkung von Wasserstoffionen läßt sich folgendermaßen formulieren:



Verläuft nun bei weiterer Einwirkung von Säure die Reaktion analog wie bei den Vanadaten und Molybdaten, so muß man die Bildung von Tri- und schließlich von Hexawolframat erwarten, nach:



Das Endprodukt der Einwirkung von Säuren auf Wolframate sind nun tatsächlich die als Metawolframate bezeichneten Salze. Daß deren empirische Formel $\text{Me}_2^{\text{I}} \text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ auch das Molekulargewicht darstellt, ist keineswegs erwiesen, und keine tatsächliche Beobachtung verbietet bis jetzt, sie als Hexawolframate zu betrachten. Formell wird dies zum Ausdruck gebracht, indem man die empirischen Formeln mit $1\frac{1}{2}$ multipliziert. Es ist also zu schreiben:



Der theoretische Prozentgehalt an Wasser und damit auch an den übrigen Bestandteilen, der von der Hexawolframatformel gefordert wird, ist in einigen Fällen, so bei der freien Metawolframsäure und beim Natriumsalz, etwas verschieden von den Werten der empirischen Formel. Die tatsächlichen Befunde verschiedener Forscher stimmen in bemerkenswerter Weise besser auf die Hexaformel als auf die empirische.

Berechnet für		Gefunden von			Berechnet für	
$\text{H}_4 \text{W}_6 \text{O}_{20} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$		Rosenheim u. Kohn ¹⁾			$\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
WO_3	88.54	88.47	88.60	88.19	88.05	
H_2O	11.46	11.53	11.40	11.81	11.95	

Berechnet für		Gefunden von						
$\text{H}_4 \text{W}_6 \text{O}_{20} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$		Rosenheim und Kohn ¹⁾		Scheibler	Sobolew	Copaux		
WO_3	84.66	85.11	84.96	85.23	84.15	88.88	—	—
H_2O	15.34	14.93	15.06	15.14	15.75	16.12	15.49	15.52

Ber. für $\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

WO_3	85.13
H_2O	14.87

Berechnet für		Gefunden von		Berechnet für	
$\text{Na}_3 \text{HW}_6 \text{O}_{20} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$		Scheibler ²⁾ Forcher ²⁾		$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	
WO_3	79.71	79.70	79.46	79.30	
Na_2O	5.33	5.25	5.16	5.30	
H_2O	14.96	15.02	15.02	15.40	

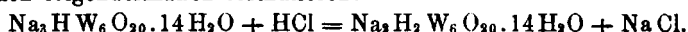
¹⁾ Z. a. Ch. 69, 255 [1911].

²⁾ s. Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., III, 1, 805.

Sieht man nun zu, wie sich die Hexawolframat-Formulierung mit den sonstigen bisher bekannten Beobachtungen über die Metawolframate verträgt, so findet man, daß eine ganze Reihe von Reaktionen, die bisher ganz dunkel waren, bei Anwendung der neuen Formulierung eine ganz einfache Erklärung findet, und daß keine Beobachtung gegen sie spricht.

Fürs erste macht sie verständlich, daß, wie verschiedene Forscher festgestellt haben, ein Teil des Wassers in den Metawolframatn als Konstitutionswasser enthalten ist.

Ferner gibt Leontowitsch ¹⁾ an, daß er durch Versetzen einer Lösung des Natrium-metawolframat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit Salzsäure das Hexawolframat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ erhalten hat. Wenn dem Natrium-metawolframat die neue Formel $\text{Na}_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben wird, so läßt sich die bisher unverständliche Reaktion einfach folgendermaßen formulieren:



Es ist besonders bemerkenswert, daß die Zahl der Krystallwassermoleküle im Dinatrium-hexawolframat und im Natrium-metawolframat bei dieser Formulierung die gleiche wird. Die beiden bisher so verschieden formulierten Verbindungen sind eben nur verschiedene saure Salze derselben Säure.

Als ein noch saureres Salz der Hexawolframsäure ist das Salz $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zu betrachten, das Ullik ²⁾ ebenfalls durch Einwirkung von Salzsäure (oder Salpetersäure) auf Natrium-metawolframat erhielt. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Gemisches von Mono- und Dinatrium-hexawolframat, $\text{NaH}_3\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $\text{NaH}_3\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Gefunden von Ullik	Berechnet für $\text{Na}_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
WO_3	87.32	86.71	86.13
Na_2O	1.94	3.04	3.84
H_2O	10.74	10.33	10.03

Das von Marignac dargestellte Ammoniums Salz $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 16\text{WO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, das ebenfalls durch Einwirkung von Salzsäure auf Metawolframat entsteht und durch Zusatz von Ammoniak wieder in dieses zurückverwandelt wird, ist das saure Hexawolframat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Gefunden von Marignac
WO_3	88.65	88.93 88.80
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	3.32	3.82
H_2O	8.03	—

¹⁾ *Ж.* 37, 130 [1905]. Dieses und die folgenden Beispiele sind Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., Bd. III, Abt. 1 entnommen.

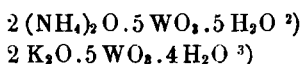
²⁾ Ber. Wien. Akad. II, 56, 157 [1867].

Auch die Auffassung, daß sich bei der Einwirkung von Säuren auf Monowolframat intermediär Triwolframat bildet, läßt sich durch längst bekannte Versuche stützen.

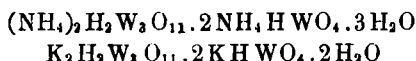
Das Kalium-triwolframat $K_2H_2W_3O_{11} \cdot H_2O$ (oder vielleicht auch $K_2H_4W_3O_{12}$) bildet sich nach Lefort¹⁾ beim Eingießen einer Lösung von K_2WO_4 in kochende konzentrierte Essigsäure; es geht bei längerer Einwirkung von Essigsäure in Metawolframat, also Hexawolframat, über.

Das Natrium-triwolframat $Na_2H_2W_3O_{11} \cdot 3H_2O$ entsteht nach Lefort beim Eintragen einer Lösung von $NaHWO_4$ in kochende konzentrierte Essigsäure.

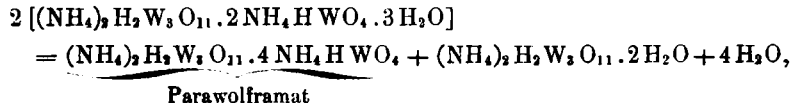
Die Verbindungen:



sind als Additionsprodukte von 1 Molekül Triwolframat mit 2 Molekülen saurem Monowolframat aufzufassen:



Sie sind unbeständig und zersetzen sich beim Umkrystallisieren, ersteres unter Bildung von Parawolframat nach:



letzteres in saures Monowolframat und Triwolframat. Von den Verbindungen zwischen Triwolframat und sauren Monowolframat sind offenbar diejenigen die beständigsten, welche auf 1 Molekül Triwolframat 4 Moleküle Monowolframat enthalten, also die sogen. Parawolframate.

Die angeführten Beispiele werden wohl genügen, um die Berechtigung der oben entwickelten Ansichten über die Konstitution der Wolframate darzutun. Molekulargewichtsbestimmungen lassen sich bei den Wolframat vorläufig nicht ausführen; unzersetzt flüchtige oder lösliche Wolframsäureester sind nicht bekannt, und die wolframsauren Salze erleiden in wäßriger Lösung elektrolytische und hydro-

¹⁾ C. r. 82, 1182 [1876]; a. a. O. S. 785.

²⁾ Marignac, Gmelin-Kraut III, 1, 741.

³⁾ Lefort, a. a. O. S. 785.

lytische Dissoziation in unbekanntem Grade. Die analogen Formeln für die Vanadate, die den Anstoß zur Aufstellung obiger Wolframat-formeln gegeben haben, sind aber auf Molekulargewichtsbestimmungen begründet.

München, am 5. April 1915.

85. Otto N. Witt: Nochmals das Verhalten von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten gegen Ozon.

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Hr. C. Harries hat im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ einen Nachtrag zu seiner ersten Mitteilung über den im Titel genannten Gegenstand²⁾ gegeben, durch welchen er mich zwingt, auch meinerseits nochmals das Wort zu ergreifen, insbesondere auch deshalb, weil die ganze Angelegenheit später aufs neue zur Sprache kommen dürfte.

Was meine Begegnungen mit Hrn. Haller anbelangt, so blieben dieselben keineswegs auf den Sommer 1900 beschränkt, sondern haben sich in den folgenden Jahren, bis zum Herbst 1913, noch oft wiederholt, ohne daß ich mich erinnern kann, daß zwischen uns die in Frankreich herrschende »Empörung« über die Ozon-Angelegenheit je zur Sprache gekommen wäre. Daß Hr. Haller diese aus dem Jahre 1896 stammende Angelegenheit bis 1900 noch nicht gekannt, sondern erst gegen Ende 1901 erfahren haben sollte, scheint mir wenig wahrscheinlich, zumal da er schon in einem der ersten Kapitel seines 1901 erschienenen, also doch wohl 1900 geschriebenen Werkes über die Chemie auf der Welt-Ausstellung zu Paris die Fabrikation von Vanillin als eine der Verwendungsmöglichkeiten des Ozons anführt³⁾, wobei er freilich das Acetyl-eugenol als wichtigstes Rohmaterial bezeichnet. Dies scheint mir darauf hinzudeuten, daß Hr. Haller zur Zeit der Abfassung seines Werkes nicht nur das Ozon-Verfahren bereits kannte, sondern auch schon wußte, daß dasselbe in seiner Anwendung auf die nicht acetylierten Phenole mit ungesättigten Seitenketten technisch undurchführbar ist.

Hr. Haller soll nun nach Ansicht von Hrn. Harries seinen Vorwurf nicht so sehr gegen mich, als gegen das Kaiserliche Patent-

¹⁾ B. 48, 410 [1915]. ²⁾ B. 48, 32 [1915].

³⁾ Rapports du Jury International. Classe 87. Arts chimiques et pharmacie. Rapport de M. A. Haller. Tome I, 1901, p. 121. Ozone.