

Über die Konstitution der Heteropolysäuren.

Von Dr. G. ELSTNER, Chemisches Institut der Universität Königsberg, Pr.

(Eingeg. 1. März 1935)

Das komplizierte Gebiet der Heteropolyverbindungen, um dessen Klärung man sich bereits seit vielen Jahrzehnten bemühte, ist in letzter Zeit in einer Reihe verschiedener Veröffentlichungen erneut in Angriff genommen worden und dadurch in ein besonders interessantes Stadium der Entwicklung gerückt.

In den Anionen der Heteropolysäuren liegen saure Oxyde verschiedener Metalle vor, und zwar sind es in der Hauptsache Vanadin-, Wolfram- und Molybdänsäure, die mit einigen weniger starken Säuren, wie Arsensäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Tellursäure, Germaniumsäure u. a., den sogenannten Stammsäuren, komplexe Anionen bilden. Das vorliegende experimentelle Tatsachenmaterial ist sehr umfangreich und seine kritische Bearbeitung zum Teil auch aus dem Grunde schwierig, weil bei den in Frage kommenden großen und kompliziert zusammengesetzten Molekülen kleine Analysenfehler leicht ein falsches Bild liefern können. Schließlich können noch die Vanadin-, Wolframsäure und Molybdänsäure außer in der normalen Ortho-Form auch in polymeren Formen vorliegen, deren Konstitution nicht sicher feststeht.

Rosenheim versuchte, in das komplizierte Gebiet Licht zu bringen, indem er sich als Arbeitshypothese seine Einordnung in die *Wernersche Koordinationslehre* stellte, ein Gedanke, der durch das häufige Auftreten von 6 oder 12 Wolframsäure- oder Molybdänsäuregruppen mit einem Molekül der Stammsäure nahegelegt wird. Diese Bemühungen sind aber häufig ein rein formelles Unternehmen, dessen Schwächen *Rosenheim* selbst auch nicht verkannte. Er geht dabei häufig „über das experimentell Gesicherte hinaus“, und andererseits sind einige experimentelle Ergebnisse nicht mit der Hypothese in Einklang zu bringen.

Diese beiden letzten Gründe veranlaßten verschiedene Forscher, so z. B. *Pfeiffer* (1), *Pauling* (2) und *Keggin* (3), befriedigendere Theorien zu suchen, und insbesondere *G. Jander* möchte auf Grund zahlreicher und umfangreicher Untersuchungen, die unter dem Titel „Über amphotere Oxyhydrate, ihre molekularen Verbindungen und deren Lösungen“ veröffentlicht worden sind, einer anderen Hypothese den Vorzug geben. So kommt es, daß die Frage nach der Konstitution der Heteropolysäuren heute zu einer ziemlich heftigen Streitfrage geworden ist.

Wenige Jahre vor *Rosenheim* hat bereits *Miolati* (4) vorgeschlagen, die *Wernersche Koordinationslehre* auf die Heteropolysäuren, in denen man bisher allgemein Kettenstruktur angenommen hatte, anzuwenden. Nach seinen auf Leitfähigkeitsmessungen gestützten Vorstellungen ist z. B. in der Phosphorsäure das P-Atom koordinativ 6wertig. Um dieses liegen außer den vier O-Atomen an zwei weiteren Koordinationsstellen die O-Atome zweier H_2O -Moleküle: $H_3[PO_4(OH_2)_2]$. Nun befinden sich 6 Sauerstoffatome in Koordinationsstellung zu dem zentralen Phosphoratom, ähnlich wie z. B. bei $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ die NH_3 -Moleküle zu dem zentralen Kobalt. Sie können nach der Ansicht von *Miolati* sämtlich oder teilweise durch saure Reste, nämlich $[WO_4]'$, $[MoO_4]'$, $[W_2O_7]'$, $[Mo_2O_7]'$, $[VO_3]'$ u. a. ersetzt werden, so daß z. B. $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_7\left[\frac{P(Mo_2O_2)_5}{O}\right]$ oder $H_7\left[\frac{P(Mo_2O_7)_4}{O_2}\right]$ entstehen können.

Diese Anschauung ist die gleiche, wie sie *Rosenheim* hat. Er führt neu den Begriff der gesättigten Grenzreihen ein, der bedeutet, daß nicht mehr als 6 Säurereste koordinativ an das Zentralatom gebunden sein können, und mit der die Annahme der bisher weder chemisch noch physikalisch nachgewiesenen Pyroradikale Mo_2O_7 und W_2O_7 parallel geht. — Einen Einfluß auf die Weiterentwicklung der Koordinationstheorie hat auch *Copaux*, der als erster die Frage aufwarf, ob die Isopolysäuren, also z. B. die Metawolframsäure, in der 12 Wolframsäurereste vorliegen, als substituierte Aquosäure anzusprechen seien, ob sie sich also von der hypothetischen Aquosäure $H_{10}[H_2O_6]$ ableiten würden.

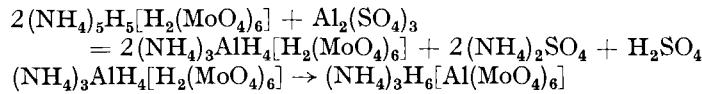
Rosenheim hat mit seinen Mitarbeitern ein sehr reichhaltiges experimentelles Material aus dem Gebiet der Heteropolysäuren präparativ und analytisch bearbeitet, einer sorgfältigen Kritik unterworfen und dann seiner Systematik eingeordnet. Als Beispiel möchte ich hier das Salz $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$ anführen. Da dessen Lösung beim Altern eine erhöhte Leitfähigkeit erhält, nimmt *Rosenheim* an, daß aus einem zweikernigen zwei einkernige Anionen entstehen; da er außerdem feststellen kann, daß 4 Mol H_2O fester gebunden sind, also als Konstitutionswasser vorliegen, glaubt er sich berechtigt, die folgende zweikernige, teilweise dehydratisierte Parawolframattorniel $Na_{10}H_4\left[\frac{H_2(W_2O_7)_3}{H_2(WO_4)_6}\right]$ anzunehmen (5). Die doppelte Umsetzung dieses Parawolframat mit Metallsalzen führt zu Metallparawolframaten, die vollständig hydratisiert sind, nämlich z. B. zu $5ZnO \cdot 12WO_3 \cdot 35H_2O$, das 7 Moleküle H_2O besonders fest gebunden hält und von *Rosenheim* als $Zn_5H_{10}\left[H_2(WO_4)_6\right]_2 \cdot 28H_2O$ angesprochen wird.

Außer den experimentellen und analytischen Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung der Heteropolysäuren wurden von *Rosenheim* und auch von anderen Forschern auch andere Methoden angewendet, so z. B. potentiometrische und konduktometrische Titrationen zur Erfassung der Basizität der vorliegenden komplexen Säuren, die Untersuchung des optischen Absorptionsvermögens u. a. So hat z. B. schon *Miolati* die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung von Kristallen der Phosphordodekawolframsäure $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 44H_2O$, der er schrittweise Alkali zusetzte, untersucht und dabei eine Richtungsänderung bei 6 Molekülen NaOH gefunden.

Rosenheim geht in seiner letzten Arbeit (6), die er zur Rechtfertigung seiner Auffassung veröffentlichte, davon aus, daß einmal für die Fe III-, Cr- und Al-Oxalat-Ionen die Gültigkeit der Koordinationsformel, nach der um das 6zählige Zentralatom drei zweizählige Oxalatgruppen gelagert sind, durch die Auffindung der von der Theorie geforderten optischen Isomeren bewiesen wurde, und daß andererseits die schon von *Struve* (7) entdeckten 6-Molybdäname des Al und Cr der Zusammensetzung $3R_2^I \cdot Me^{III}(O \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O)$ durch ihr den Oxalaten analoges chemisches Verhalten die Annahme nahelegten, daß sie wie diese gebaut seien, so daß an Stelle der drei zweizähligen Oxalatgruppen 6 einzähnige Molybdatgruppen kämen und die Molekularformel $R_3H_6[Me^{III}(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ wäre, also das Salz einer 9basischen Säure vorliege. Er kann diese Ansicht durch Konstitutionswasserbestimmungen stützen, nach

denen er bei einer Reihe von Molybdänsäurealuminaten, Chromiten und Ferriten in den meisten Fällen 7 Mol Konstitutionswasser findet, die bei Temperaturen wenig über 100° abgegeben werden. — 9basische Salze dieser Säuren darzustellen, gelang allerdings nicht. — Rosenheim konnte ferner feststellen, daß sich analog diesen molybdänsäurehaltigen Verbindungen auch die 6-Wolframsäureferrite $R_4H_5[Fe(WO_4)_6].aq.$, die 6-Molybdänsäuretellurate $R_6[Te(MoO_4)_6].xH_2O$ und die 6-Molybdänsäureperjodate $R_5[J(MoO_4)_6]$ und die entsprechenden wolframsäurehaltigen Verbindungen verhalten. Diese 4 letzteren Verbindungs klassen erwiesen sich als nur schwach komplex und nur durch die Polarität gegenüber stark elektronegativen Kationen beständig. Sie zeigen die Basizität der Stammionen, also 6 bzw. 5, und im übrigen die Reaktion der Parawolframate bzw. Paramolybdate.

Nachdem Rosenheim in einer Reihe von Untersuchungen Stützen dafür gefunden zu haben glaubte, daß die Heteropolysäureanionen als komplex im Sinne der Wernerschen Theorie angesprochen werden können, ging er noch einen bedeutenden Schritt weiter, indem er auch die Isopolysäuren in dieses System einordnete. Er leitet die Alkaliparamolybdate, -parawolframate und -paravanadate von der hypothetischen Säure $H_{10}[(H_2O_6)]$ ab, in der die 6 O durch die Säurereste der einfachen Säuren, also z. B. $[MoO_4]^{2-}$ ersetzt sind. Da er z. B. die Alkaliheteropoly-molybdate erhält, wenn er Alkaliparamolybdate mit einem Salz des entsprechenden gewünschten Zentralatoms, nehmen wir an Aluminium, umsetzt, ist er der Ansicht, daß z. B. in den Paramolybdate bereit das Anion der Isopolysäure vorliegt, und der Vorgang nach den Gleichungen abläuft:



Mit diesem neuen Schritt, auch die Isopolysäuren in das Werner-Miolati-Rosenheim-Copauxsche System einzurichten, und außerdem mit der Annahme der Pyroradikale $W_2O_7^{2-}$ und $Mo_2O_7^{2-}$, für deren Existenz es ja keinen chemischen Beweis gibt, bei deren Annahme aber auch die wolfram- und molybdänsäurereichen Verbindungen in das System eingeordnet werden können, beschwore Rosenheim den besonders lebhaften Widerspruch von Jander herauf. Dieser nahm zur Klärung der Frage nach der Struktur der Iso- und Heteropolysäuren eine Reihe von Untersuchungen vor, bei denen er in der Hauptsache die Größe der Anionen mit Hilfe der Diffusionsmethode in Überschichtungslösungen ergründen wollte. Da der Diffusionskoeffizient nach Riecke $D_t = \frac{\text{konst}}{z\sqrt{M}}$

ist, worin z die Zähigkeit der Lösung im Vergleich zu der des Wassers bedeutet, läßt sich bei vergleichenden Versuchen die Beziehung $D_1V\bar{M}_1 = D_2V\bar{M}_2$ aufstellen. Außer dieser Methode wendet Jander auch häufig die Untersuchung des Absorptionsvermögens an, das er aus dem Verhältnis der Lichtwellenlängen zu dem Logarithmus der Extinktionskonstanten erhält.

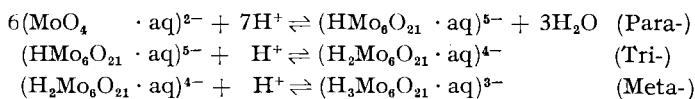
Er geht dabei so vor, daß er einmal die angesäuerten Lösungen untersucht, die Wolframat und Molybdat allein enthalten, und außerdem solche, in denen gleichzeitig Salze der Stammsäuren vorliegen, die also Arsensäure, Wolframsäure oder Phosphorsäure und Molybdänsäure oder Tellursäure und Wolframsäure enthalten.

Nach der Auffassung von Rosenheim und auch anderen liegen in den einfachen Lösungen die Anionen der Parawolframsäure und Paramolybdänsäure $[H_2(WO_4)_6]^X$ und $[H_2(MoO_4)_6]^X$ und bei stärkerer Acidität die Anionen der Heterometawolframate bzw. Heterometamolybdate mit den Pyroradikalen $W_2O_7^{2-}$ bzw. $Mo_2O_7^{2-}$, nämlich $[H_2(W_2O_7)_6]^X$

bzw. $[H_2(Mo_2O_7)_6]^X$ vor. Die gemischten Lösungen enthalten nach diesen Autoren z. B. die 1-Arsen-12-Wolframsäure $H_7[As(W_2O_7)_6].aq$ die Perjodwolframsäure $H_5[J(WO_4)_6].aq$, die 1-Phosphorsäure-12-Molybdänsäure $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ und die Tellurmolybdänsäure $H_6[Te(MoO_4)_6]$. Für die Annahme der Pyroradikale hat Rosenheim keinen Beweis. Er sieht aber eine Stütze für ihre Annahme darin, daß in der Säure des Chroms, das in der gleichen Gruppe des periodischen Systems steht, $Cr_2O_7^{2-}$ nachzuweisen ist. Außerdem hat Hoermann (8) bei der Untersuchung des Systems Na_2MoO_4 — MoO_3 ein ausgesprochenes Maximum für die Verbindung $Na_2O \cdot 2MoO_3$ gefunden, und das wasserfreie Natriumdimolybdat ist auch von Svanberg und Struve (9) isoliert worden. — Und schließlich weist Rosenheim auf die Möglichkeit hin, daß die in den einfachen sauren Wolframat- und Molybdat-Lösungen nicht beständigen Pyroradikale durch die Stammsäuren H_3AsO_4 , H_3PO_4 , H_6TeO_6 und H_5JO_6 bzw. durch die Komplexbildung mit ihnen stabilisiert werden könnten, ein Argument, das übrigens auch Jander bei der Begründung der Oktovanadinsäure, auf die ich noch später zu sprechen komme, heranzieht.

Jander¹⁰⁾ kommt nun bei seinen Untersuchungen an Lösungen, die Wolframsäure oder Molybdänsäure enthalten, zu folgenden abweichenden Ergebnissen. Er findet bei seinen Diffusionsmessungen, wenn er die Lösungen der einfachen Salze stufenweise stärker ansäuert, und auch sonst nie einen Anhaltspunkt dafür, daß die Pyrosäuren gebildet würden. Wohl aber findet er auch schon in den einfachen Lösungen Anzeichen für die Bildung einer Hexawolframsäure und einer Mono-, Hexa- und Dodekamolybdänsäure. In der Hexawolframsäure bzw. der Parawolframsäure liegen nach seinen Berechnungen auf Grund der oben angeführten Formel das 5wertige Anion $[HW_6O_{21}]^V$ und das Molekulargewicht 1447 vor, während das von Rosenheim in den sauren Wolframatlösungen angenommene 10wertige Anion $[H_2(WO_4)_6]^X$ der Parawolframsäure mehr Konstitutionswasser enthält und das Molekulargewicht 1502 zur Folge haben müßte. Jander findet, wenn er gleich normale Lösungen von Alkaliperjodat und Alkaliwolframat mit steigenden Mengen von Säure versetzt, die gleiche Kurve wie in reinen Wolframatlösungen und nimmt daraufhin an, daß in den Salzen der 1-Perjod-6-Wolframsäure ein Molekül der Hexawolframsäure $H_5[HW_6O_{21}]$ unverändert mit einem Molekül Perjodsäure zu einem Komplex zusammengetreten ist. Nach Rosenheim ist es nicht verwunderlich, daß Jander bei seinen Versuchen in den perjodsäurehaltigen Wolframatlösungen keine anderen Diffusionsverhältnisse vorfindet als in den einfachen Lösungen, weil es höchst fraglich ist, ob es in den untersuchten Lösungen, bei denen WO_3 nicht im Überschuß vorhanden ist, überhaupt zur Bildung der komplexen Säure kommen kann. Andererseits ist nach seiner Ansicht wegen der Möglichkeit der Versuchsfehler eine Entscheidung zwischen den Anionengewichten nicht statthaft. Gegen die Annahme der Hexawolframsäure als chemisches Individuum führt er ihre Nichtexistenz in den Schmelzdiagrammen Alkalioxyd — WO_3 ins Feld. — Die Metawolframate formuliert Jander als saure Parawolframate mit dem Anion $[H_3W_6O_{21}]^{2-}$ im Gegensatz zu dem $[H_2(W_2O_7)_6]^X$, das Rosenheim annimmt. Hier widersprechen aber nach der Ansicht Rosenheims chemische Beobachtungen den Befunden der von Jander angewendeten Methode und seiner davon abgeleiteten Theorie, da sich die Meta- und Parawolframate chemisch verschieden voneinander verhalten. Da die Metawolframate häufig mit den 12-Wolframsäuresilicaten, -boraten und -phosphaten isomorph sind, von denen es sicher steht, daß pro Molekül Stammsäure 12 Wolframsäurereste vorliegen, ist nach seiner Ansicht anzunehmen, daß auch in einem Metawolframat-Molekül 12 Wolframatome enthalten sind.

Bei der Untersuchung der Diffusion in Molybdatlösungen und phosphorsäurehaltigen Molybdatlösungen kommt *Jander* ebenfalls zu Ergebnissen, die ihn das Pyromolybdat-Ion ablehnen lassen. In den reinen Molybdatlösungen stellt *Jander* mit seinem Mitarbeiter *Witzmann* zwischen $p_{\text{H}} = 6,5$ und $5,5$ den Übergang der Monomolybdänsäure in die Hexamolybdänsäure fest, die bis zu $p_{\text{H}} = 1,5$ stabil ist. *Jander* nimmt an, daß bei der Entstehung der Hexamolybdänsäure bzw. Hexamolybdate diese in Abhängigkeit von der H-Ionenkonzentration, wie es die folgenden Gleichungen ausdrücken, als die in der Literatur angeführten Paramolybdate, Trimolybdate und Metamolybdate vorliegen:



Bei über $p_{\text{H}} = 1,5$ hinaus ansteigender Acidität wird dann die Aggregation zu einer Dodeka-molybdänsäure, die als $\text{H}_3[\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}] \cdot \text{aq}$ formuliert wird, festgestellt, und darüber hinaus finden sich auch noch Anzeichen für eine noch höhere Polymerisation mit 24 Atomen Molybdän, bis schließlich beim isoelektrischen Punkt das Molybdänsäurehydrat ausfällt und jenseits von ihm das Molybdän als kationischer Komplex wieder in Lösung geht. Wenn *Jander* und *Witzmann* nun aber die Versuche bei Gegenwart von Phosphat vornehmen, so finden sie diese beiden letzten Stufen nicht, das Existenzgebiet der Hexasäure wird vergrößert und scheint fast bis $p_{\text{H}} = 0$ zu reichen. Der dann einsetzende Knick in der Kurve kann nicht auf das Einsetzen der Bildung einer 12-Molybdänsäure zurückgeführt werden, weil der für sie errechenbare Diffusionskoeffizient nicht erreicht wird. *Jander* schließt nun aus dieser Kurve, daß die Hexamolybdänsäure durch die Metaphosphorsäure stabilisiert wird und daß sich in dem sauren Gebiet zwei Moleküle von ihr als Bausteine unverändert zu der 1-Phosphor-

12-Molybdänsäure $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \\ \text{H}_2\text{PO}_4 \\ \text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \end{array} \right] \cdot \text{aq}$ zusammenlagern.

Rosenheim hat für diesen Kurvenverlauf eine andere Erklärung: Bei den Versuchsbedingungen von *Jander*, der pro Molekül Na_2MoO_4 ein Molekül Phosphat in seinen Lösungen vorliegen hatte, kann es wegen des großen Phosphatüberschusses auch in genügend starken Säuren nicht zur annähernd quantitativen Bildung der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure kommen. Zunächst bildet sich, unabhängig von der Gegenwart des Phosphats, die 6-Molybdänsäure. Bei weiterem Ansäuern werden dann frei werdende Molybdatreste weniger intensiv von der Molybdänsäure zur Metasäure als von der Phosphorsäure gebunden, wobei wegen des hohen Phosphationengehalts Glieder mit weniger als 6 Molybdatresten pro Molekül Phosphorsäure entstehen, die ein kleineres Molekulargewicht als die 12-Molybdänsäure und dementsprechend ein größeres Diffusionsvermögen besitzen. Selbst wenn es also in geringem Maße auch bei Gegenwart von Phosphorsäure zur Bildung der 12- und 24-Molybdänsäure kommt, so wird der ihnen entsprechende Diffusionskoeffizient doch nicht erreicht werden können. Er findet für diese Ansicht auch eine Bestätigung in den Resultaten, die *Jander* und *Witzmann* bei der Untersuchung des optischen Absorptionsvermögens in solchen Lösungen erhalten. Die Kurven der angesäuerten reinen Molybdatlösungen sind hier auch die gleichen wie bei Anwesenheit von Phosphat, zeigen also an, daß wenigstens bei den vorherrschenden Bedingungen keine Reaktion stattfindet. Wenn aber dagegen *Jander* und *Witzmann* eine Lösung von 1-Phosphor-12-Molybdänsäure untersuchen, so finden sie eine abweichende individuelle Kurve, also den Beweis für eine von der Mono- und Hexamolybdänsäure völlig ab-

weichende Struktur und dafür, daß die Hexamolybdänsäure in eine wesensverschiedene Verbindung übergegangen ist.

Die Versuche, die *Jander* zur Verfolgung des optischen Absorptionsvermögens in angesäuerten reinen und tellursäurehaltigen Wolframatlösungen unternimmt, führen ihn zu analogen Ergebnissen. — Für *Rosenheim* ist bei diesen Versuchen besonders das Ergebnis von Wichtigkeit, daß auch nach *Jander* alle bekannten Molybdate und auch Wolframate Wasser enthalten und daß in den wichtigsten Typen, den Paramolybdaten, 6 und in anderen 12 Molybdänsäureradikale vorliegen. Er fühlt sich deshalb auch weiterhin berechtigt, sie in seinem Sinne als Salze von Heteropolysäuren anzusehen.

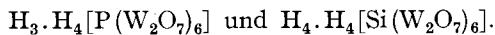
Anzuführen sind noch die Ergebnisse, die *Jander* bei der Untersuchung von Vanadatlösungen erhielt (11), und das, was *Rosenheim* dazu zu sagen hat. Dieser faßt die vielen bekannten Vanadate, die pro Molekül Alkalioxyd einen wechselnden V_2O_5 -Gehalt haben, wenn sie weniger als 6 V_2O_5 pro Mol Alkalioxyd enthalten, im Sinne seiner Theorie als ungesättigte Verbindungen auf. *Jander* stellt bei seinen Diffusionsversuchen beim Versetzen von alkalischen V_2O_5 -Lösungen mit Säure stufenweise Abnahme des Diffusionsvermögens fest, die dem Auftreten von Mono-, Tetra- und Pentavanadinsäure entspricht, und findet deren Existenz auch durch die bei verschiedener Wasserdioxionenkonzentration festzustellenden Lichtabsorptionskurven bestätigt. Bis zu den Tetravanadaten bleiben die Lösungen farblos, und bei der Bildung der Pentavanadinsäure erfolgt ein Farbumschlag nach Orange. Es zeigte sich nun, daß in Lösungen, die $1\text{H}_3\text{VO}_4 + 1\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{ca. } 2$ Alkalioxyd enthielten, beim Ansäuern die Farbe zunächst einige Zeit braunrot war und daß sie sich dann langsam in die orange der Pentavanadate umwandelt. Hier scheint also erst eine vanadinsäurereichere Verbindung zu entstehen und dann teilweise hydrolysiert zu werden. Der tiefste Diffusionskoeffizientenwert, der gefunden wurde, entsprach der Oktovanadinsäure $[\text{H}_4\text{V}_8\text{O}_{25}]^{VI}$. *Jander* nimmt darum an, daß diese immer primär entsteht und sich schnell in Pentavanadinsäure umwandelt, daß sie aber durch Komplexbildung — in diesem Falle mit Phosphorsäure — stabilisiert werden kann. Diese Oktovanadinsäure läßt sich dem *Rosenheimschen* System schlecht einordnen, *Rosenheim* vermutet aber, daß es sich hier um eine teilweise hydrolysierte 1-Phosphor-12-Vanadinsäure handeln kann, da ihm aus eigenen Versuchen bekannt ist, daß Verbindungen dieser Grenzreihe besonders leicht abgebaut werden. So wurde mit Sicherheit nur das gesättigte Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_7[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ isoliert und bei anderen z. B. das Anion $\left[\begin{array}{c} \text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_5 \\ \text{O} \end{array} \right]$ gefunden (12).

Nach den Versuchen *Janders* liegt in allen sauren Vanadatlösungen bis $p_{\text{H}} = 2$ schließlich als einziges Anion das der Pentavanadinsäure vor. In allen stärker sauren im Gleichgewicht befindlichen Lösungen des Vanadinpentoxyhydrates tritt das 5wertige Vanadium in einfach molekularen, blaßgelben Kationen als VO_2^+ oder VO^{+++} bzw. $(\text{VO}_2 \cdot \text{aq})^+$ oder $(\text{VO} \cdot \text{aq})^{+++}$ auf, wobei der enge Bereich in der Nähe des isoelektrischen Punktes, in dem die Lösungen unbeständig sind, leicht übersprungen wird. In der letzten Arbeit über die Polyvanadate, die *Jander* mit seinem Mitarbeiter *Jahr* veröffentlicht hat, werden die Ergebnisse von einigen Kristallisationsversuchen mitgeteilt, die in ausgeruhten, im Gleichgewicht befindlichen Lösungen zur Darstellung von Kaliumsalzen vorgenommen wurden. Dabei entstehen Produkte, in denen das Verhältnis $\text{K}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5$ sich mit steigendem Säuregrad änderte, indem es nacheinander die Werte 3:5, 2:5 und 2:6 annimmt. Da diese Kristallisationsprodukte untereinander die gleiche Farbe, Kristallform und auch das gleiche chemische Verhalten

zeigen, nimmt *Jander* an, daß es sich bei ihnen allen um Pentavanadate handelt, und daß in den Fällen, in denen $K_2O:V_2O_5 = 2:6$ ist, ein Kaliumvanadanpentavanadat mit zum Teil kationischem Vanadium vorliegt. *Jahr* und *Jander* finden, daß das 2:6-Kaliumvanadat wasserfrei kristallisiert. Somit kann es sich also hier nicht um ein Derivat einer nach *Rosenheim* substituierten Aquosäure handeln.

Wenn man die Formeln, die *Rosenheim* und *Jander* angeben, miteinander vergleicht, so ergibt sich, daß *Jander* für die Para- und Metasalze zu einer niedrigeren Basizität (5 und 3 statt 10) kommt als *Rosenheim*. Für die Heteropolysäuren, z. B. die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure, erhält er die gleiche Basizität wie *Rosenheim*. Dessen Auffassung wäre also bewiesen, wenn es gelingen würde, entweder durch chemische oder durch physikalisch-chemische Methoden den Beweis für die Existenz der Salze oder Säuren der Basizität 10 zu erbringen, was aber nicht möglich war.

Auch bei den Heteropolysäuren wird die Höchstbasizität nur selten erreicht. *Rosenheim* (13) konnte nur das normale 7-Guanidiniumsalz $(CN_3H_5)_7 \cdot H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$ der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure isolieren, von der auch *Miolati* auf Grund seiner Leitfähigkeitsmessungen feststellte, daß sie mindestens 6wertig wäre. *Copaux* (14) hatte schon, da eine bestimmte Basizität jeweils besonders häufig vorkommt, eine normale und eine anomale Basizität der Heteropolysäuren angenommen, denen er z. B. durch folgende Schreibweise Ausdruck gibt:



Die ältesten Befunde höchstbasischer Heteropolysäureverbindungen finden sich wohl in einer Arbeit von *Marignac* (15) aus dem Jahre 1864 über Wolframsäuresilicate. Die darin beschriebenen Salze haben noch den besonderen Vorteil, daß sie wasserlöslich sind, also leicht umzukristallisieren und kaum als Gemische zu verdächtigen sind. So erhielt *Marignac* z. B. das 8basische Bariumsalz zwar nicht der gesättigten Kieselwolframsäurerreihe, sondern der Zusammensetzung $4 BaO \cdot SiO_2 \cdot 10 WO_3 \cdot 22 H_2O$, das nach *Rosenheim* die Konstitution $Ba_4 \left[Si \begin{smallmatrix} (W_2O_7)_5 \\ O \end{smallmatrix} \right] \cdot 22 H_2O$ hat. *Rosenheim* selbst untersuchte besonders auch noch das ebenfalls schon von *Marignac* beschriebene $7 K_2O \cdot 2(SiO_2 \cdot 10 WO_3) \cdot 23 H_2O$ näher und konnte bei Produkten, die auf verschiedene Weise dargestellt worden sind, seine Formel bestätigen. Daß es sich hier um zwei Moleküle handelt, ergibt sich für ihn aus dem Gehalt an SiO_2 . Man könnte nun nach *Rosenheim* das einfache Molekül entweder als $K_7 \left[Si \begin{smallmatrix} (W_2O_7)_5 \\ OH \end{smallmatrix} \right] \cdot 11 H_2O$

oder als $K_7H \left[Si \begin{smallmatrix} (W_2O_7)_5 \\ O \end{smallmatrix} \right] \cdot 11 H_2O$ formulieren. Daß das oben angeführte Bariumsalz besteht, spricht seiner Ansicht nach für die zweite Formel und somit für seine Auffassung. Durch die Löslichkeit des Salzes sieht er die Tatsache erklärt, daß nicht die Säure der gesättigten Grenzreihe, sondern nur die mit $5(W_2O_7)$ -Gruppen vorliegt, weil nämlich aus dem in der Lösung ursprünglich vorgelegenen Anionen $[Si(W_2O_7)_6]^{VIII}$ durch Hydrolyse ein W_2O_7 -Radikal abgespalten wird. — Es sind auch 9basische Wolframsäureborate und 7basische Wolframsäuremolybdate, z. B. das Salz $7 Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 20 MoO_3 \cdot 24 H_2O$, das von *Debray* (16) und von *Gibbs* beschrieben wurde, und das von *Copaux* (17) beschriebene $Hg_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 12 H_2O$ bekannt. — Leider verhalten sich oft Salze analoger Reihen in bezug auf die Intensität, mit der sie ihren Wassergehalt gebunden haben, so verschieden, daß Konstitutionswasserbestimmungen allein kaum über ihre Struktur Aufschluß geben können. So konnte es *Rosenheim* auch nur auf Grund sehr reicher Erfahrungen und wegen der Möglichkeit, viele Vergleichsmomente heranzuziehen, überhaupt wagen, seine Systematik zu verfolgen.

Jander (18) stellt in einer seiner letzten Arbeiten eine recht interessante Überlegung an, durch die seine Auffassung, daß die vorher fertig gebildete Isopolysäure mit der Stammsäure unter Komplexbildung zusammentritt, gestützt werden kann. Er greift dabei auf von *Stüber*, *Braida* und *Banthien* ausgeführte Untersuchungen zurück. Diese Forscher fanden nämlich bei der Untersuchung der Lichtabsorption, daß Phosphorsäure, Arsensäure und Tellursäure, das sind also solche Säuren, von denen viele Heteropolysalze bekannt sind, in zwei Formen vorkommen, und zwar, daß in alkalischen und auch in wässrigen Lösungen die stärker polare und salzbildende Form der Phosphor-, Arsen-, Bor- oder Tellursäure vorliegt, daß es sich aber in Lösungen, die gleichzeitig starke Mineralsäuren, also z. B. Überchlor-säure oder Salpetersäure enthalten, um eine weniger polare Form handelt, bei der der Wasserstoff nicht so leicht abdissoziiert. Dieses sind aber die Bedingungen, bei denen die Heteropolysäuren entstehen, denn diese werden ja aus den Lösungen der Alkalialte ihrer Komponenten, also z. B. Phosphat und Wolframat, nach dem Zusatz von z. B. Überchlor-säure erhalten. — *Jander* selbst hatte in einer früheren Arbeit auch festgestellt, daß im stärker sauren Gebiet eine andere Kieselsäure vorliegt als im alkalischen und schwachsäuren, und daß es sich im ersten Falle um die schwächer saure und zu Kondensationen besonders neigende Form handelt. Er zieht nun aus diesen Befunden den Schluß, daß der saure Charakter der Heteropolysäuren nicht in erster Linie durch die Art der Stammsäure und auch nicht durch eine modifizierte Stammsäure, wie z. B. $H_7[PO_6]$, bedingt ist, sondern daß er — wenigstens in der Hauptsache — auf Hydroxylgruppen beruht, die den am Aufbau der Heteropolysäuren beteiligten Komponenten, wie z. B. der Parawolframsäure oder Paramolybdänsäure, angehören.

Pfeiffer hatte 1915 vorgeschlagen, statt der Zentralatome die oktaedrisch gebauten Zentralradikale $[PO_6]^{VII}$, $[SiO_6]^{VIII}$ und $[BO_6]^{IX}$ im Kern der Heteropolysalze anzunehmen, und daß um diese in zweiter Sphäre z. B. 12 neutrale WO_3 - oder MoO_3 -Gruppen gelagert seien, eine Auffassung, gegen die *Rosenheim* nur das Bedenken hat, die Vorstellung sei nicht befriedigend, daß bei der Darstellung der Heteropolysalze aus den Anionen $[WO_4]^{VII}$ oder $[MoO_4]^{VII}$ die neutralen Oxyde werden sollen. — *Pauling* kommt auf Grund rein theoretischer Überlegungen und Raumberechnungen zu der Vorstellung, daß z. B. in der 1-Phosphor-12-Wolframsäure innerhalb eines schalenartigen aus 12 Wolframtrioxydhydraten aggregierten Gebildes sich das Anion der Stammsäure, hier also $[PO_4]$ befindet. Die Wolframsäureschale soll aus 12 oktaedrischen WO_6 -Gruppen bestehen, von deren O-Atomen jeweils drei gleichzeitig einem anderen Oktaeder angehören und die anderen drei durch OH-Gruppen ersetzt sind, so daß eine elektrisch neutrale Schale von $W_{12}O_{18}(OH)_{36}$ vorliegt, die mit dem zentralen Stammsäureanion nur durch Nebenvalenzkräfte verbunden ist. Es besteht die Möglichkeit, daß außer den in der Schale vorliegenden 18 Molekülen „Konstitutionswasser“ noch „wahres Kristallwasser“ (6 bis 12 Moleküle) sich innerhalb der Hohlräume befindet, daß andererseits bei dehydratisierenden Bedingungen durch Wasseraustritt über eine gemeinsame Ecke eine Verbindung von Nachbamolekülen stattfinden kann. Komplexe Wolframsäuren mit weniger als 12 Atomen Wolfram auf ein Molekül Stammsäure sollen dadurch entstehen, daß benachbarte Moleküle nicht nur Ecken, sondern ganze Oktaeder gemeinsam haben.

Die jüngste Arbeit allgemeinen Charakters, die über die Heteropolysäuren erschienen ist, ist eine Abhandlung von *Riesenfeld* (19), in welcher dieser aus zentralen Tetraedern oder Oktaedern und darum herumgelagerten über Ecken verbundene Oktaeder oder Oktaedergruppen zusammengesetzte Modelle konstruiert, die infolge ihrer

Symmetrie als wahrscheinlich in Frage kommen. Er geht von einer Annahme *Paulings* aus, nach der je zwei Gruppen (Tetraeder oder Oktaeder) nur je eine Ecke, nie aber eine Kante oder Fläche gemeinsam haben, und entwickelt dabei einerseits Formeln, die sich mit der Auffassung von *Rosenheim* decken, und diskutiert andererseits auch Modelle, die der Annahme *Pfeiffers* entsprechen, und Konstitutionsmöglichkeiten für die nach der Ansicht von *Jander* in einzelnen Fällen in Frage kommenden Zusammensetzungen und die Konstitution einiger schwer einzuordnender Verbindungen, natürlich ohne eine Entscheidung bringen zu können.

Die *Jandersche* Auffassung fußt auf Versuchen, die an Lösungen vorgenommen wurden, die *Rosenheimsche* Ansicht ist dagegen im wesentlichen auf die Untersuchung des Verhaltens der kristallisierten Verbindungen begründet. Es ist nun für die Beurteilung der Frage nach der Konstitution der Heteropolysäuren und ihrer Salze von großem Interesse, was röntgenographische Untersuchungen ergeben haben, die an solchen Verbindungen vorgenommen wurden.

Die bisher hierüber vorliegenden Ergebnisse wurden von dem Engländer *Keggins*, einem Schüler von *Bragg*, und von dem Amerikaner *Hoard* (20) und neuerdings von *Signer* und *Groß*, ebenfalls im *Braggschen* Institut, erbracht und stehen in einem gewissen Zusammenhang mit den schon früher entwickelten Anschauungen von *Pfeiffer* und von *Pauling*.

Die röntgenographischen Untersuchungen, die *Keggins* an der 1-Phosphor-12-Wolframsäure ausführte, und die etwa zur gleichen Zeit, angeregt durch die Raumberechnungen von *Pauling*, *Hoard* an 12-Molybdänsäurephosphaten und 12-Molybdänsäuresilicaten vornahm, führten diese Forscher dazu, eine zentrale $[PO_4]$ - bzw. $[SiO_4]$ -Gruppe anzunehmen, und daß diese z. B. von 12 WO_6 -Gruppen umgeben ist, die zu je dreien einige Sauerstoffatome gemeinsam haben. Weitere Versuche von *Keggins* (21) und von *Signer* und *Groß* (22) haben nun kürzlich ergeben, daß, wie das Pentahydrat der 1-Phosphor-12-Wolframsäure und wie die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure, auch die einer Reihe anderer Heteropolysäuren, z.B. der 12-Silico-, 12-Bor- und der Metawolframsäure, ganz analoge Röntgendiagramme ergeben mit der gleichen Linienfolge und den gleichen Intensitätsverhältnissen, daß also wohl in den Anionen der gleiche Bau vorliegt. Somit besitzen die untersuchten Säuren alle eine zentrale tetraedrische RO_4 -Gruppe, in der $R = Si$, B , P oder H_2 ist. Um diese herum gelagert sind die 12 WO_6 -Oktaeder, von denen jeweils je zwei Sauerstoffatome gemeinsam haben und je drei an einer O-Stelle des $[RO_4]$ zusammentreffen, so daß sich im ganzen für das Anion die Formel $RO_4 + 4 \cdot 3(WO_3)$ bzw. $R(W_3O_{10})_4$ ergibt. Mit dieser Formel $R(W_3O_{10})_4$ ist auch die Basizität der jeweiligen Säure festgelegt. Bei der Silicowolframsäure muß sie 4 sein

(8–4), bei der Phosphorwolframsäure 3, bei der Borwolframsäure 5 und die Metawolframsäure muß 6 saure H besitzen. Interessanterweise sind das gerade die Wertigkeiten, die *Copaux* als die häufigsten festgestellt und als die normalen bezeichnet hat.

Diese neue Anschauung stimmt nun mit keiner der vorher entwickelten Hypothesen vollständig überein, läßt sich aber mit allen zu einem Teil in Einklang bringen. Mit der *Rosenheimschen* Auffassung hat sie die Koordinationsformel und den Kernwasserstoff bei der Metawolframsäure gemeinsam, so daß diese tatsächlich gewissermaßen auch als Heteropolysäure aufgefaßt werden kann. In Übereinstimmung mit der Ansicht von *Pfeiffer* und von *Pauling* hat man es nach den neuen Befunden nicht mit einem Zentralatom, sondern mit einem Zentralradikal zu tun, und schließlich gibt die neue Anschauung *Jander* darin recht, daß keine Pyroradikale vorliegen. Vielleicht kann auch *Jander*, der ebenfalls röntgenographische Untersuchungen an Heteropolyverbindungen vornehmen wollte, demnächst noch weitere Aufschlüsse geben. Es bleibt ja noch die Frage ungeklärt, wie man sich die Salze, die weniger als 12 Wolframsäureradikale enthalten und die Konstitution einer alkalireicherem Verbindung, wie z. B. des $4 BaO \cdot SiO_2 \cdot 10 WO_3 \cdot 22 H_2O$, vorzustellen hat.

Literatur.

- (1) P. Pfeiffer, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 26 [1918]. —
- (2) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2868 [1929]. — (3) J. F. Keggins, Nature **131**, 908 [1933]; **132**, 35 [1934]. — (4) A. Miolati, J. prakt. Chem. [2] **77**, 417 [1908]. — (5) A. Rosenheim u. A. Wolff, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 47 [1930]. — (6) A. Rosenheim, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 73 [1934]. — (7) A. Struve, J. prakt. Chem. [1] **61**, 449 [1854]. — (8) F. Hoermann, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 145 [1928]. — (9) L. Svanberg u. H. Struve, Journ. prakt. Chem. [1] **44**, 257 [1848]. — (10) G. Jander, K. F. Jahr u. W. Heukeshoven, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 383 [1930]. G. Jander u. H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 145, 275 [1933]; **215**, 310 [1933]. — (11) G. Jander u. K. F. Jahr, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 49 [1933]; **212**, 1 [1933]. G. Jander, K. F. Jahr u. H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 65 [1934]. K. F. Jahr u. G. Jander, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 201 [1934]. — (12) A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. allg. Chem. **98**, 223 [1916]. — (13) A. Rosenheim u. J. Pinsker, Z. anorg. allg. Chem. **70**, 73 [1911]. — (14) H. Copaux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156**, 71 [1913]. — (15) J. Ch. Marignac, Ann. Chim. **3**, 5 [1864]. — (16) Debray, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **66**, 704 [1868]. — (17) Copaux, Ann. Chim. et Phys. [8] **17**, 217 [1909]. — (18) G. Jander u. K. F. Jahr, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 263 [1934]. G. Jander u. Heukeshoven, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 361 [1931]. — (19) E. H. Riesenfeld u. M. Tobiank, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 287 [1935]. — (20) J. L. Hoard, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **84**, 217 [1933]. — (21) J. F. Keggins, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **144**, 75 [1934]. — (22) R. Signer u. H. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 1076 [1934].

[A. 47.]

Probleme der Torfverwertung.

Von Dr. ERICH BOYE, Darmstadt.

(Eingeg. 29. April 1935.)

Der Torfvorrat in Deutschland wird auf etwa 7 Milliarden t geschätzt. Es dürfte daher nicht uninteressant sein, die Möglichkeiten und Fragen einer ausgiebigen und vor allem auch einer wirtschaftlich lohnenden Ausbeutung dieses Rohstoffes von chemisch-technischer Seite her zu beleuchten. Der Torf hat zu mannigfachen Verarbeitungen Verwendung gefunden, doch stehen der Verwertung technische Schwierigkeiten entgegen, die darin begründet liegen, daß der frische Torf einen äußerst hohen Wassergehalt bis etwa 90 % aufweist. In diesem Zustande das Rohmaterial zu verarbeiten ist unwirtschaftlich, ebenso

gestaltet sich auch der Transport infolge der geringen Nutzlast und der Sperrigkeit des Materials zu teuer. Das Trocknen auf künstlichem Wege durch Wärme, Elektroosmose, Druck und dgl. ist zu teuer; durch Lagerung an der Luft während des Sommers, was aber Wochen und Monate dauern kann, sinkt der Wassergehalt auf etwa 30 %. Der Wasserentzug wird ungeheuer erschwert durch die Kolloidstruktur des Torfes und die damit verbundene äußerst starke Haftfestigkeit der Wasserteilchen.

Trotzdem hat es nicht an Versuchen gefehlt, Verwendungsmöglichkeiten für dieses Naturprodukt aufzufinden.