

302. E. Drechsel: Einfache Methode zur Darstellung einiger complexer anorganischer Säuren¹⁾.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seinen Untersuchungen über die Verbindungen der Wolfram-säure mit der Kieselsäure fand C. Marignac²⁾, dass die Kiesel-wolframsäure ($4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + 29\text{H}_2\text{O}$) und auch die Wolfram-kieselsäure leicht in Aetherdampf zerfliessen und ölige, schwere Lösungen geben, welche sich nicht in allen Verhältnissen mit Aether mischen lassen. Nach Marignac zerfliessen 100 Theile der krystallirten Kieselwolframsäure ($4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$) mit 13 Theilen Aether; zu der Mischung können noch 20—25 Theile Aether hinzugesetzt werden, erst eine grössere Menge schwimmt oben auf³⁾. Diese starke Verwandtschaft zum Aether zeigt die Kiesel-wolframsäure auch noch in wässriger Lösung, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine gesättigte wässrige Lösung derselben mit Aether versetzt. Dieser wird zunächst völlig unter Erwärmung aufgelöst, bis sich das Volum der Flüssigkeit ungefähr verdoppelt hat, mehr Aether schwimmt dann oben auf. Erwärmt man eine solche in der Kälte hergestellte Lösung gelinde, einfach indem man das Gefäss mit der Hand umschliesst, so trübt sich dieselbe unter Ausscheidung einer leichteren Flüssigkeit, welche sich zwischen den ursprünglich vorhandenen beiden Schichten ansammelt. Setzt man concentrirte Salzsäure zu, so mischt sich dieselbe nicht mit der ätherisch-wässrigen Kieselwolframsäurelösung, sondern schwimmt auf derselben oben auf. Nimmt man zu dem Versuche eine nicht gesättigte wässrige Lösung von Kieselwolframsäure, so erhält man beim Schütteln mit überschüssigem Aether auch zwei Schichten, von denen die untere grösser ist, als die angewandte wässrige Lösung; fügt man nun concentrirte Salzsäure hinzu, so wird die untere Schicht sofort getrübt und nach dem Durchschütteln sondert sich in der Ruhe das Ganze in drei Schichten: eine untere schwere, ölige, weniger voluminöse, ätherisch-wässrige Lösung von Kieselwolframsäure, eine mittlere, hauptsächlich aus verdünnter Salzsäure bestehende, und eine obere ätherische Schicht. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens der Kieselwolframsäure ist

¹⁾ Im Hinblick auf eine jüngst erschienene Arbeit von F. Parmentier (Compt. rend. CIV, 686) will ich nur bemerken, dass die nachstehend beschriebenen Versuche schon vor längerer Zeit angestellt und auf der Naturforscherversammlung zu Magdeburg mehreren Fachgenossen mündlich mitgetheilt worden sind.

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, 6. Aufl. II, 2. Abth, S. 145.

³⁾ Ibid. S. 146.

es leicht, dieselbe kilogrammweise rein darzustellen, ohne dass man nöthig hätte, den von Marignac angegebenen Umweg: Fällung mit Mercuronitrat und Zersetzung des Niederschlages mit Salzsäure, einzuschlagen. Folgendes Verfahren führt schnell zum Ziele. Reinstes käufliches wolframsaures Natron wird in wenig kochendem Wasser gelöst, mit Salpetersäure unter gutem Umrühren fast neutralisiert, filtrirt, und erkalten gelassen. Die mit kaltem Wasser abgespülten Krystalle werden in Wasser gelöst, und mit Kieselgallerte gekocht, bis die Lösung beim Eintropfen in Salzsäure keinen Niederschlag mehr hervorbringt; dann wird filtrirt, die Lösung eingedampft und nach dem Erkalten mit einem grossen Ueberschusse einer wieder erkalteten Mischung gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser versetzt. Fügt man nun zu der so vorbereitetten, in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung Aether in kleinen Mengen hinzu und schüttelt nach jedem Zusatze gut um, so löst sich derselbe anfangs auf, bald aber wird die Flüssigkeit trübe, milchig und sondert sich zuletzt in drei Schichten: eine untere, ölige, ätherisch-wässrige, welche fast die Gesammtmenge der Kieselwolframsäure enthält, eine mittlere wässrige Lösung von saurem schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure, welche nur noch Spuren der complexen Säure enthält, und eine obere von wässrigem Aether. Bei dem Zumischen des Aethers muss man einigermaassen vorsichtig verfahren, da sich die Mischung so stark erwärmt, dass der Aether zum Sieden kommen kann; auch muss man einen Ueberschuss von Aether anwenden, damit die Fällung möglichst vollständig wird. Nach vollendetem Klärung wird die untere ätherische Schicht abgezogen, vorsichtig bei nicht zu hoher Temperatur auf dem Wasserbade vom Aether befreit und dann erkalten gelassen, wobei die Säure in prachtvollen Krystallen anschiesst. Krystallisirgefässe mit flachem Boden werden dabei leicht zersprengt, weshalb halbkugelige Schalen vorzuziehen sind. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen noch mehr Krystalle der Säure, kann aber auch direct zur Darstellung von Salzen dienen.

Die Eigenschaft, mit wenig Aether eine schwere ölige, mit mehr Aether, bezw. mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Lösung zu geben, kommt ausser der Kieselwolframsäure auch der Phosphorwolframsäure, der Phosphormolybdänsäure und der Arsen-molybdänsäure, nach Parmentier¹⁾ auch der Kieselmolybdänsäure zu, vielleicht auch noch anderen ähnlichen Säuren. Schichtet man z. B. auf eine concentrirte wässrige Lösung von Phosphorwolframsäure etwa das gleiche Volum Aether, so bilden sich sofort an der Berührungsfläche beider Schichten ölige Tropfen, welche rasch zu Boden sinken und daselbst die Entstehung einer dritten Schicht ver-

¹⁾ Compt. rend. CIV, 686.

anlassen. Hier ist also das Verhalten etwas anders als bei der Kiesel-wolframsäure; während man bei dieser höchstens eine ganz geringe mittlere, wässrige Schicht bekommt (in der Kälte oft gar keine), giebt die Phosphorwolframsäure eine ganz beträchtliche mittlere Schicht, welche von den beiden anderen gesondert und mit frischem Aether geschüttelt, keine Ausscheidung mehr giebt, eine solche entsteht erst auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und zwar in ansehnlicher Menge; doch ist die Fällung auch jetzt noch nicht vollständig. Hr. stud. Buddeus hat auf meine Veranlassung einige Bestimmungen des specifischen Gewichtes dieser ätherischen Lösungen der Phosphor-wolframsäure ausgeführt und folgende Werthe dabei erhalten.

1. Eine concentrirte wässrige Lösung von Phosphorwolframsäure wurde durch Aether ohne Zusatz von Salzsäure gefällt; die ausgeschiedene ätherisch-wässrige Lösung hatte das specische Gewicht von 1.525.

2. Krystallisierte Phosphorwolframsäure in möglichst wenig Aether gelöst, gab eine ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2.083.

3. Die bei einer Darstellung von Phosphorwolframsäure nach dem unten beschriebenen Verfahren unmittelbar (also aus salzsaurer, salzhaltiger Flüssigkeit) erhaltene Lösung hatte das specifische Gewicht 1.6175 und hinterliess beim Verdampfen 59.57 pCt. bei 100° getrockneter Säure.

Demnach war diese letzte Lösung etwas concentrirter, als die aus rein wässriger Säurelösung abgeschiedene; beide aber enthalten beträchtlich mehr Aether, als zur Lösung der krystallisierten Säure überhaupt erforderlich ist. Mit Alkohol lassen sich diese ätherischen Lösungen in jedem Verhältnisse mischen; ein Gemisch von 1 Volum Alkohol und 1 Volum Aetherlösung wird durch 1 Volum concentrirter Salzsäure nicht getrübt, setzt man aber noch 1 Volum Salzsäure zu, so scheidet sich die Aetherlösung wieder ab. Mit viel Wasser ist die Aetherlösung ebenfalls mischbar.

Will man Phosphorwolframsäure darstellen, so muss man möglichst reines saures wolframsaures Natron verwenden, da sonst die ätherische Lösung sich nicht klar abscheidet. Zweckmässig löst man 500 g dieses Salzes und 250 g krystallisiertes phosphorsaures Natron in einer Schale in 500 ccm Wasser unter Erhitzen und dampft bis zur Krystallhaut ein; dann setzt man unter gutem Umrühren und anfangs in kleinen Mengen 700—800 ccm concentrirte Salzsäure (1.14 spec. Gew.) zu der kochenden Lösung und dampft wieder bis zur Krystallhaut ein, worauf man erkalten lässt. Nun bringt man die Flüssigkeit zusammen mit den ausgeschiedenen Krystallen in einen grossen Scheidetrichter und setzt allmählich und unter heftigem Umschütteln alkoholfreien (küflichen) Aether zu, bis letzterer eine Schicht über der sauren Flüssigkeit bildet. Dann lässt man stehen, bis die unterste, etwas

gelblich gefärbte Aetherlösung sich völlig geklärt hat, zieht dieselbe in eine Schale ab und verjagt nach Zusatz etwa des gleichen Volums Wasser den Aether auf dem Wasserbade. Färbt sich hierbei die Lösung etwas bläulich, so setzt man tropfenweise Chlorwasser zu, bis die Färbung verschwunden ist und dampft zur Trockne ab. Die rückständige trockne Säure löst sich namentlich beim Erwärmen völlig klar in Wasser und scheidet sich aus der heissen concentrirten Lösung beim Erkalten in prachtvollen Krystallen ab. — In ganz ähnlicher Weise lässt sich auch die Phosphormolybdänsäure darstellen.

Leipzig, den 3. Mai 1887.

303. E. Drechsel: Existiren Silberoxydulverbindungen?
(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Entscheidung dieser Frage, die im 6. Hefte dieser Berichte von Muthmann verneint wurde, dürfte vielleicht folgende Beobachtung nicht ohne Interesse sein. Lässt man eine mit Pepton versetzte ammoniakalische Silberlösung längere Zeit stehen, so färbt sich dieselbe allmählich tief dunkel portweiroth, wie die Lösungen des sogenannten Silberoxyduls; sie wird aber allmählich ohne Abscheidung eines Niederschlagcs wieder völlig farblos, wenn man einen Strom ozonisirter Luft tagelang langsam hindurchsaugt. Enthält die tief dunkelrothe Lösung Silberoxydul, so hat diese Erscheinung kaum etwas Befremdliches; enthält sie aber metallisches Silber in »Lösung«, so wäre es immerhin einigermaassen auffallend, dass dieses unter den angegebenen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu Silberoxyd oxydiert wird. Andrerseits wäre es auch denkbar, dass, wie Schönbein angiebt, zunächst Silberhyperoxyd aus dem Silber entstände, welches sich dann mit dem anwesenden Ammoniak sofort unter Entwicklung von Stickstoff und unter Bildung von Silberoxyd zersetzt; bei der sehr langsamcn Entwicklung des Ozons könnte natürlich die geringe Gasentwicklung sich der Beobachtung völlig entziehen.

Leipzig, den 3. Mai 1887.