

Kaliumsalz in kalter verdünnter Salzsäure fast farblos auf und aus dieser Lösung fällt Chlorkalium ein Krystallpulver eines sauren Salzes der hydratischen Säure, welches sich bei dem Versuche es umzukristallisiren, zersetzt in gleiche Moleküle des neutralen Salzes der hydratischen und des gelben Salzes der Anhydrosäure. Erstere wird durch Silbernitrat ausgefällt, Letztere nicht. Diese Zersetzung, welche in gleicher Weise bei allen neutralen Salzen der Hydrosäure beobachtet werden kann, zeigt, dass die Tendenz der beiden letzten Hydroxyle, sich zu anhydrisiren, ausserordentlich gross ist, sowie auch, dass dieselben ein von den übrigen dreien durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, welches in der in der folgenden Abhandlung aufgestellten Structurformel seinen Ausdruck findet.

Basel. Universitätslaboratorium.

386. Fr. Kehrmann: Ueber die Structur einiger complexen anorganischen Säuren und über eine analytische Methode zur Trennung der Phosphorsäure von der Wolframsäure.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Mai.)

Es ist möglich, durch die Annahme ganz bestimmter Structurformeln, welche im Folgenden entwickelt werden sollen, sowohl dem Verhalten der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Körper, sowie einiger bereits bekannten Verbindungen dieser Klasse schematischen Ausdruck zu geben.

Geht man von der a priori wahrscheinlichen Voraussetzung aus, dass die Phosphorwolframsäuren und Phosphormolybdänsäuren sich von der Orthophosphorsäure in der Art ableiten, dass die drei Hydroxylwasserstoffatome der Letztern durch den einwertigen Rest — $WO_2 \cdot O \cdot H$ oder auch durch die Reste von Polywolframsäuren z. B. der Diwolframsäure — $WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot H$ oder auch Metawolframsäure — $WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot H$ u. s. w. vertreten werden, so gelangt man zu Formeln, welche in vielen Fällen den That-sachen sehr gut genügen. So würde z. B. die gewöhnliche, gelbe, regulär krystallisirende Phosphormolybdänsäure als Derivat einerseits der Orthophosphorsäure, andererseits einer hypothetischen Tetramolybdänsäure erscheinen, also die Structurformel

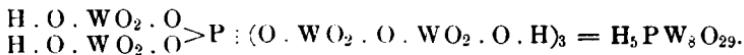
$O : P : (O \cdot MO_2 \cdot O \cdot MO_2 \cdot O \cdot MO_2 \cdot O \cdot MO_2 \cdot O \cdot H)_3 = H_3P \cdot M_{12}O_{40}$ erhalten. Dies ist in der That die Formel, welche nach den bisherigen

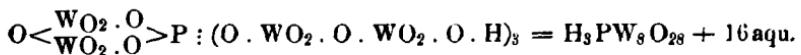
Untersuchungen die grösste Wahrscheinlichkeit verdient. Sobald dieselbe Säure mit mehr Basis in Berührung kommt, als zur Sättigung der drei Hydroxyle nötig ist, tritt bekanntlich eine Spaltung des Moleküls in Molybdat und eine an Phosphorsäure reichere Verbindung ein, wie dies im Hinblick auf obige Structurformel leicht erklärlich ist. Eine ganz analoge Structurformel würde die von Scheibler zuerst dargestellte reguläre Phosphorwolframsäure erhalten, die sich demnach von der hinlänglich bekannten Metawolframsäure ableiten würde, was durch die grosse Aehnlichkeit mit derselben bestätigt zu werden scheint. Ferner ist es mir, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden wird, gelungen, die einfachste Phosphorwolframsäure, welcher den bisherigen Analysen zufolge die Formel $H_3PO_4 + 3WO_3 = O:P:(O.WO_2.O.H)_3$ zukommt, darzustellen, was ebenfalls zu Gunsten obiger Auffassung geltend gemacht werden kann.

Es scheint nun unter gewissen Bedingungen möglich, auch das letzte anhydrische Sauerstoffatom in der Orthophosphorsäure durch Wolframsäurereste zu ersetzen. Unter Zuhilfenahme dieser Voraussetzung gelangt man zu Structurformeln für die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Körper, welche den beobachteten Thatsachen gerecht zu werden vermögen. Die fünfbasische farblose Hydrosäure, $H_5P.W_8O_{29}$, würde sich alsdann in der Art ableiten, dass die 3 Hydroxyle der Phosphorsäure durch Diwolframsäurereste und das anhydrische Sauerstoffatom durch zwei Monowolframsäurereste ersetzt sind, wie es weiter unten in Formel I dargestellt ist.

Die in den beiden Monowolframsäureresten befindlichen Hydroxyle erscheinen nun zur Anhydridbildung besonders befähigt, einerseits durch die benachbarte Stellung, anderseits, weil sich die Eigenschaft des anhydrischen Sauerstoffs, in der Phosphorsäure nicht, oder sicher nicht leicht, durch Hydroxyle ersetzt werden zu können, auf die an denselben gebundenen Wolframsäurereste übertragen kann. Auch die Farblosigkeit der Hydrosäure und die Gelbfärbung der Anhydrosäure befände sich hiermit in Uebereinstimmung, da bekanntlich Wolframsäureanhydrid gelb gefärbt ist. Formel II würde alsdann diejenige der Anhydrosäure sein. Die gelben Salze der Anhydrosäure würden sich alsdann durch Ersatz der drei Diwolframsäurehydroxyle ableiten, ohne dass der die gelbe Farbe bedingende anhydrische Ring gelöst wird, die farblosen Salze der Hydrosäure durch Sprengung des letztern und Einführen von noch zwei Hydroxylgruppen. Wird nun in diesen das Metall durch Wasserstoff ersetzt, so kann wieder Rückbildung des Ringes durch Anhydridbildung stattfinden.

I. α -Hydrophosphorluteowolframsäure,



II. α -Anhydrophosphorluteowolframsäure,

Auf diese Formeln passt sehr gut die Thatsache, dass die Ueberführung von II in I nur durch Einwirkung starker Basen respective ihrer Carbonate gelingt, sowie dass durch die Gegenwart eines Ueberschusses der Letztern Spaltung des Moleküls eintritt, deren Verlauf noch nicht genau festgestellt werden konnte, obwohl es scheint, dass die Mono wolframsäurereste zunächst abgespalten werden. Aehnliche Verhältnisse werden sich aller Wahrscheinlichkeit nach an den bereits bekannten gelb gefärbten Arsen und Bor wolframsäuren feststellen lassen, worauf ich an dieser Stelle aufmerksam zu machen nicht versäumen will. Ferner möchte ich mir bei dieser Gelegenheit zu bemerkern erlauben, dass die wie es scheint noch heute von vielen Chemikern getheilte Ansicht von der Existenz einer Phosphorwolframsäure nicht den Thatsachen entspricht, da durch die Untersuchungen von Scheibler und Gibbs das Dasein mehrerer solcher Körper bewiesen wird¹⁾. So entstehen bei der l. c. gegebenen Vorschrift zur Darstellung der Phosphorwolframsäure neben dem sehr sauren Natriumsalz der Scheibler'schen Säure von der Formel $NaH_2P \cdot W_{12}O_{40} + \text{ aqu.}$, welches in grossen Octaëdern anschiesst, stets gewisse Mengen anderer Säuren.

Zum Schlusse möchte ich noch einige Angaben über eine neue gewichtsanalytische Methode zur Trennung und Bestimmung von Phosphorsäure und Wolframsäure machen, die sich durch ihre Einfachheit, sowie durch Erzielen ganz befriedigender Resultate empfiehlt. Alle Orthophosphorwolframsäuren werden durch etwa $1/2$ stündiges Kochen mit der hinreichenden Menge Aetznatron zerlegt in zweibasisches Wolframat und dreibasisches Phosphat. Versetzt man diese Lösung nach vollständigem Erkalten mit soviel Chlorammonium, als nöthig, um alles Alkali an Chlor zu bilden, so lässt sich aus derselben die Phosphorsäure vollkommen frei von Wolframsäure mit Magnesia-mixtur ausfällen. Die Ausführung gestaltet sich zweckmässig folgendermaassen: $1\frac{1}{2}$ bis 2 g der Verbindung (freie Säure oder ein Alkalisalz derselben) werden mit der doppelten der berechneten Menge Aetznatron und einer zur Lösung hinreichenden Menge Wasser in einer zu bedeckenden Porzellan- oder Silberschaale $1/2$ Stunde lang gekocht. Die klare Lösung wird nach dem Erkalten mit doppelt so viel Chlorammonium, als zur Bindung des vorhandenen Alkalis an Chlor nöthig ist, versetzt, in ein Becherglas gebracht, mit $1/4$ ihres Volumens Ammon-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1452.

flüssigkeit versetzt und mit Magnesiamixtur gefällt. Nach 12ständigem Stehen wird abfiltrirt und mit verdünnter Ammonflüssigkeit, der man etwas salpetersaures Ammon zugesetzt hat, ausgewaschen. Zur Reinigung von etwa beigemengter Thonerde und Eisenoxydspuren kann der Niederschlag durch Vermittlung der Sonnenschein'schen Verbindung gereinigt werden. Das die Wolframsäure enthaltende ammoniakalische Filtrat und Waschwasser wird zum Verjagen des freien Ammoniaks auf dem Wasserbade eingedampft und durch wenigstens viermal wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salzsäure die Wolframsäure abgeschieden, durch Decantation mit Wasser, das mit etwas Salpetersäure angesäuert und mit wenig Ammoniumnitrat versetzt ist, vollkommen ausgewaschen, bei dunkler Rothgluth bis zu constantem Gewicht geglüht und gewogen.

Soweit ich bis jetzt beurtheilen kann, scheint mir dies die zur Erlangung hinreichend genauer Resultate beste Methode zu sein. In Betreff der Beleganalysen weise ich auf vorstehende Abhandlung hin.

Basel. Universitätslaboratorium.
