

**69. Arthur Rosenheim und Robert Bielecki:**  
**Über Molybdänsäure-alkylarsinate.**  
**(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysalze. VIII. Mitteilung.)**

(Eingegangen am 6. Februar 1913.)

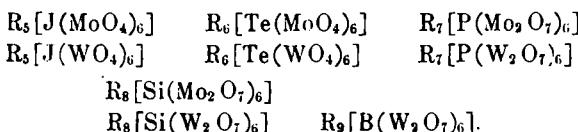
Die Erfolge der Wernerschen Theorie für die Systematisierung und Erforschung der Komplexverbindungen hatten A. Miolati<sup>1)</sup> veranlaßt, diese Betrachtungsweise auch auf die Heteropolysäuren, die Verbindungen des Typus der Molybdänsäure-phosphorsäure, Wolframsäure-phosphorsäure usw., zu übertragen. Er geht von der Tatsache aus, daß in einer sehr großen Anzahl dieser Verbindungen 12 Mol. eines Säureanhydrids mit der Säure des »Zentralatoms«, in den angeführten Beispielen also des Phosphors, verbunden sind. In manchen Fällen ist die Zahl kleiner, niemals aber — soweit es sich um exakt untersuchte Stoffe handelt — größer. Man kann mithin mit Recht diese Verbindungen als die »Grenztypen« betrachten, deren Zusammensetzung an die Existenz der zahllosen komplexen Ionen des Typus  $[M^nX_6]^{m-6}$  erinnert, »die verschiedene Wertigkeit, je nach der Valenz des Zentralatoms haben«. Die Anionen der Heteropolysäuren sind demnach als Derivate sauerstoffbaltiger Anionen  $[XO_6]^m$  zu betrachten, die neben den häufigeren der Zusammensetzung  $[XO_4]^n$  in einfachen Verbindungen allerdings nur bei Zentralatomen von schwacher Elektroaffinität existenzfähig sind, wie in  $[PbO_6]^{VII}$ ,  $[TeO_6]^{VI}$ ,  $[JO_6]^V$ , jedoch in Komplexverbindungen auch bei Zentralatomen von stärkerer Elektroaffinität, wie bei P<sup>V</sup> oder As<sup>V</sup>, zutage treten. Die Anionen der Heteropolysäuren leiten sich hiervon derart ab, daß die Sauerstoffatome durch die Anionen von Metallsäuren wie z. B.  $[WO_4]'$ ,  $[MoO_4]'$  oder  $[W_2O_7]''$ ,  $[Mo_2O_7]''$  ersetzt sind, und die Basizität der gebildeten Komplexe ergibt sich dann aus der Differenz der Wertigkeit des Zentralatoms und der um dieses gelagerten Anionen<sup>2)</sup>. In den »gesättigten Grenzverbindungen« sind sämtliche Sauerstoffatome der Anionen des Typus  $[XO_6]^m$  durch Säurereste ersetzt, in den »un gesättigten Grenzverbindungen« ist dies nur bei einem Teile der Sauerstoffatome der Fall. Außerdem gibt es bei beinahe allen Heteropolysalzen Verbindungsreihen, die als Derivate der Anionen  $[XO_4]^n$  aufzufassen sind — ganz ebenso wie bei den meisten Metallamminen neben Kationen des Typus  $[M(NH_3)_6]^m$  solche des Typus  $[M(NH_3)_4]^n$  existieren.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 77, 417 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. A. Rosenheim, Z. El. Ch. 17, 694 [1911].

Mit dieser Arbeitshypothese hat der eine von uns seit einiger Zeit eine Reihe von Heteropolysäuren und Heteropolysalzen erneut experimentell untersucht, und es gelang hierbei einige neue Tatsachen zu ermitteln, die unzweifelhaft die Brauchbarkeit dieser Annahmen für die Systematisierung dieses großen und bisher ganz unübersichtlichen Gebietes beweisen.

1. Es wurde gezeigt, daß die Basizität der Heteropolysäuren der »Grenzreihen« höher ist als bisher angenommen wurde<sup>1)</sup>, und in allen Fällen der obigen Hypothese entspricht. Während z. B. bisher die 12-Molybdänsäure-phosphorsäure auf Grund der Zusammensetzung des analytisch bekannten Ammoniumsalzes  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$  als dreibasisch bezeichnet wurde, ergab sich, daß die Säure in Wahrheit mit der Formel  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  siebenbasisch ist. Analoge Ergebnisse wurden bei anderen Grenzverbindungen erhalten, und es kann hiernach u. a. die Zusammensetzung folgender Heteropolysalze als erwiesen bezeichnet werden:



2. Die Anwendung der Hypothese auf die freien Heteropolysäuren ermöglichte eine übersichtliche Gruppierung derselben<sup>2)</sup>. Die Säuren der Grenzreihen bilden meist nur zwei bis drei Hydrate, und es existieren zwei isomorphe Reihen: 28-Hydrate und 22-Hydrate.

3. Die Metawolframsäure, deren Isomorphismus mit den Heteropolywolframsäuren schon lange bekannt, aber unaufgeklärt war, erwies sich als eine Heteropolysäure, als die zehnbasische 12-Wolframsäure-aquosäure  $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ <sup>3)</sup>. Dadurch wird das durchaus abweichende Verhalten der Metawolframate von den übrigen Polywolframaten erklärt. Analog den Metawolframaten nehmen auch die Octomolybdäname sowie die Tetramolybdäname eine Sonderstellung unter den Isopolymolybdänamen ein. Auch diese Reihen sind, wie gezeigt wurde<sup>4)</sup>, Salze einer allerdings in Substanz nicht

<sup>1)</sup> Rosenheim und Pinsker, Z. a. Ch. 70, 73 [1911]; Rosenheim, Pinsker, Bilecki und Haebler, Z. El. Ch. 17, 694 [1911].

<sup>2)</sup> Rosenheim und Jaenicke, Z. a. Ch. 77, 239 [1912].

<sup>3)</sup> Rosenheim und Kohn, Z. a. Ch. 69, 247 [1911]; 70, 418 [1911]; 75, 141 [1912]. H. Copaux, A. ch. [3] 17, 477. Z. a. Ch. 70, 297 [1911], 74, 351 [1912].

<sup>4)</sup> Rosenheim und Felix, Z. a. Ch. 79, 292 [1913].

isolierten Heteropolysäure, der 12-Molybdänsäure-aquosäure  $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ <sup>1)</sup>.

Trotz dieser unleugbaren Erfolge bedarf diese Hypothese, bevor man sie als allgemein gültig ansehen kann, noch vielfacher experimenteller Stützen. Es ist u. a. ihre Brauchbarkeit bei den zahllosen Verbindungsgruppen zu prüfen, die nicht den »Grenzreihen« angehören; es ist festzustellen, wie sie die Isomeren erklärt, die nach Marignacs klassischen Arbeiten<sup>2)</sup> bei der 12-Wolframsäure-kieselsäure bestehen sowie von Copaux<sup>3)</sup> bei der 12-Wolframsäure-borsäure entdeckt sind und sicherlich auch bei anderen Stoffen dieser Art sich auffinden lassen werden, und es muß versucht werden, experimentell zu beweisen, daß tatsächlich die Anionen der Heteropolysäuren als Derivate der sauerstoffhaltigen Anionen  $[\text{XO}_4]^{jm}$  bzw.  $[\text{XO}_6]^n$  zu betrachten sind, indem stufenweise der Ersatz der Sauerstoffatome durch die Anionen von Metallsäuren erfolgt. Dieser letzteren Aufgabe sollten die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche dienen.

Die Grenzreihe der Molybdänsäure-arsenate entspricht in ihrer Zusammensetzung vollständig den bekannten 12-Molybdänsäure-phosphaten<sup>4)</sup>. Es ist ein Ammoniumsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und ein analoges Kaliumsalz leicht darstellbar. Das komplexe Anion ist jedoch wesentlich unbeständiger, als die analoge phosphorhaltige Verbindung; daher ist hier die freie Säure nicht isolierbar, und es bilden sich unter Abspaltung von  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Resten durch Hydrolyse andere beständige Reihen, die im komplexen Anion auf ein Arsenatom 10 bzw. 9 Molybdänsäurereste enthalten. Diese Verbindungen gehören, wie nachgewiesen werden konnte, zu den »un-

<sup>1)</sup> In einer Abhandlung »Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten« (Z. a. Ch. 79, 97 [1912]) bringt W. Prandtl gegen die von mir vertretene Hypothese eine Reihe von Bedenken vor. Trotzdem ich diese größtenteils nicht gelten lassen kann, möchte ich in eine Diskussion unseres beiderseitigen Standpunktes nicht eintreten, die so lange unfruchtbare bleiben muß, als noch nicht genügend Tatsachenmaterial vorliegt, sowie dies aber beschafft ist, sich von selbst erübrigt. Aus den experimentellen Erfolgen meiner »Arbeitshypothese«, die bisher noch in keinem Falle versagt hat, leite ich die Berechtigung ab, sie weiterhin meinen Versuchen zugrunde zu legen. In Prandtls Versuchen, das Gebiet zu systematisieren, Versuche, die lediglich auf formalistische Ausführungen, nicht auf experimentelle Beweise sich stützen, vermag ich meinerseits einen Fortschritt nicht zu erblicken.

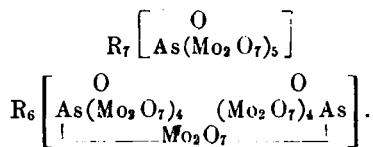
Rosenheim:

<sup>2)</sup> A. ch. [1] 3, 17 [1864].

<sup>3)</sup> A. ch. [3] 17, 477 [1909].

<sup>4)</sup> A. Rosenheim und J. Pinsker, Z. a. Ch. 70, 81 [1911].

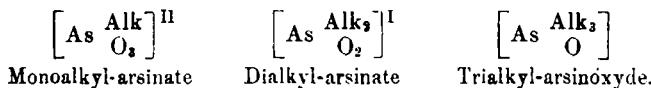
gesättigten Grenzverbindungen« und sind mit folgenden Formeln zu belegen<sup>1)</sup>:



Alle diese Verbindungen sind hiernach Derivate des Anions  $[AsO_6]^{VII}$ ; die zweite Reihe ist den »mehrkernigen« Metallamminen vergleichbar. Ähnlich konstituierte Verbindungen finden sich bei den meisten Heteropolysalzen. Ferner existiert eine wohlcharakterisierte Reihe molybdänsäure-ärmerer Molybdänsäurearsenate: sie enthalten auf ein Arsenatom 3 Molybdänsäurereste im komplexen Anion. Diese Verbindungen sind als Derivate des Anions  $[AsO_4]^{III}$  aufzufassen. Hier sind sowohl die freie Säure, wie zahlreiche Salze leicht darstellbar.

Ist nun die Annahme berechtigt, daß diese Stoffe Derivate der Anionen  $[AsO_6]^{VII}$  bzw.  $[AsO_4]^{III}$  sind, und daß sie dadurch entstehen, daß in diesen Anionen die Sauerstoffatome ganz oder teilweise durch die Reste  $[Mo_2O_7]^{n-}$ , bzw.  $[MoO_4]^{n-}$  substituiert werden, so muß bei Ersatz von  $[AsO_6]^{VII}$  und  $[AsO_4]^{III}$  durch analoge, aber sauerstoffärmere Anionen, vorausgesetzt, daß auch sie Heteropolysalze bilden, der Gehalt der entstehenden Verbindungen an Molybdänsäure verglichen mit dem der obigen Molybdänsäurearsenate abnehmen und in stöchiometrischen Beziehungen zu dem Sauerstoffgehalte des Stammions stehen. Verbindungen, die sich für die Durchführung dieses Gedankens eignen, sind die Alkylarsinsäuren, die durch zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre leicht zugänglich geworden sind. Es war nach einigen Messungen von A. Miolati<sup>2)</sup>, der das elektrische Leitvermögen gemischter Lösungen von Methylarsinsäure bzw. Kakodylsäure mit Molybdänsäure bestimmt hat, wahrscheinlich, daß sie Heteropolysalze bilden.

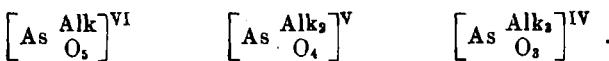
Die Anionen der Alkylarsinsäuren sind nach der Wernerischen Koordinationshypothese zu formulieren:



<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 17, 694 [1911]. Mit der experimentellen Feststellung der Bildungsbedingungen dieser Reihen ist Frl. A. Traube beschäftigt.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 77, 431 [1908].

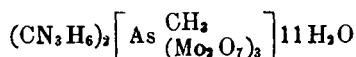
Etwa entstehende Heteropolysalze dieser Verbindungen könnten sich analog wie bei den Grenzverbindungen der anderen Säuren von den folgenden höher koordinierten Anionen des Typus  $[XO_6]$  ableiten:



Zur Untersuchung wurden im Folgenden verwendet die Methylarsinsäuren: Monomethyl-arsinsäure, Kakodylsäure und Trimethylarsinoxyd sowie die Phenyl-arsinsäuren: Monophenyl-arsinsäure und einige ihrer Derivate wie *p*-Amino-phenyl-arsinsäure, *p*-Oxy-phenyl-arsinsäure usw., ferner Diphenyl-arsinsäure und Triphenyl-arsinoxyd.

Der sehr verschiedene Dissoziationsgrad dieser Säuren war geeignet, auch zur Aufklärung folgender, noch offener Frage zu dienen. Bei der oben angeführten Formulierung den gesättigten Grenzverbindungen war in einigen Fällen, wie bei den Molybdänsäure- und Wolframsäure-perjodaten  $R_s[J(\text{MoO}_4)_6]$  und  $R_s[J(\text{WO}_4)_6]$  der Ersatz der Sauerstoffatome des Stammions  $[JO_6]^{\text{V}}$  durch  $[\text{MoO}_4]^{\text{V}}$  bzw.  $[\text{WO}_4]^{\text{V}}$  angenommen, während in anderen Fällen  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{\text{V}}$  bzw.  $[\text{W}_2\text{O}_7]^{\text{V}}$  in die Verbindung eintritt. Die Art der Substitution hängt offenbar von der relativen Affinität der beiden sich zur Heteropolysäure vereinigenden Bestandteile ab, wie qualitativ aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial zu folgern war. Da nun die Affinitätsverhältnisse der einander analogen Alkylarsinsäuren genauer festzulegen sind, als es bei den sehr von einander verschiedenen anorganischen Metallsäuren der Fall ist, so war zu erwarten, daß hier diese Erscheinung sich präziser würde erklären lassen.

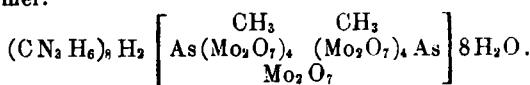
Wurde eine neutrale wäßrige Lösung von methylarsinsaurem Natrium in der Siedebitte mit Molybdäntrioxyd abgesättigt und die Lauge zur Darstellung der für Heteropolysalze besonders charakteristischen Guanidiniumsalze mit Guanidiniumchlorid versetzt, so erhielt man zwei krystallographisch deutlich unterscheidbare Verbindungen, die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht trennen ließen. Die eine Verbindung bestand aus rechteckigen, in Wasser schwer löslichen Tafeln, und ihre Analyse ergab, daß sie auf ein Arsenatom 6 Molybdänatreste enthielt. Hiernach würde bei Annahme der Formel:



die Verbindung aus dem Anion  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{As} \\ | \\ \text{O}_3 \end{array} \right]^{\text{II}}$  durch Ersatz der Sauerstoffatome durch  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{\text{V}}$  entstanden sein. Es zeigte sich, daß dieser

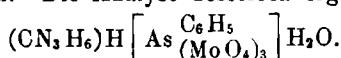
Annahme entsprechend das gesamte Wasser als Krystallwasser im Salze vorhanden war. Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der wässrigen Lösungen ergab ferner, daß zwar ein Neutralsalz vorlag, daß aber das komplexe Anion leicht hydrolytisch gespalten wird.

Die zweite, in Wasser leichter lösliche Verbindung krystallisiert in feinen Nadeln; sie enthält auf 4 Guanidinium, 9 Molybdänatreste und ein Methylarsinat. Sie gehört zu den mehrkernigen Heteropoly-salzen und leitet sich zum Unterschied von der ersten Verbindung, die das Derivat eines Stammions des Typus  $[XO_4]$  ist, von einem Ion des Grenztypus  $[XO_6]$  ab. Das Verhalten der Verbindung führt zu der Formel:



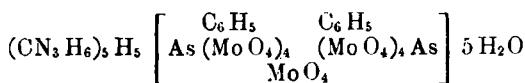
Ausschließlich diese letztere Verbindung wird erhalten, wenn man die Lösung des Monomethylarsinates bei der Behandlung mit Molybdäntrioxyd schwach alkalisch macht. Nach der gewählten Formulierung enthält die Verbindung zwei saure Wasserstoffatome; sie sind jedoch nicht durch Metalle ersetzbar ohne daß das komplexe, leicht hydrolysierbare Anion gespalten wird. Auch in diesem Falle stimmten sowohl die Krystallwasserbestimmungen wie die Werte der Leitfähigkeitsmessungen mit der angenommenen Formel.

Aus einer mit Molybdäntrioxyd in der Siedehitze abgesättigten Lösung von monophenyl-arsinsaurem Natrium wurde beim Erkalten ebenfalls ein Gemisch zweier krystallographisch deutlich unterscheidbarer Guanidiniumsalze erhalten. Beim Auskochen des Produktes mit Wasser blieb ein aus farblosen Blättchen bestehendes, praktisch unlösliches Salz zurück. Die Analyse desselben ergab die Formel



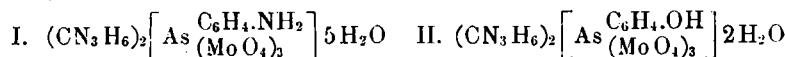
Die Verbindung ist hiernach ein Analogon des ersten Methylarsinats, nur daß hier  $MoO_4$ -Reste an Stelle der dort angenommenen  $Mo_2O_7$ -Reste in das komplexe Anion eingetreten sind. Sie ist einbasisch in Bezug auf ihren Guanidiniumgehalt; es gelang jedoch nicht, sie in ein der Methylarsinatverbindung vollständig analoges zweibasisches Salz überzuführen, da sie sich infolge ihrer Unlöslichkeit beim Behandeln mit überschüssigem Guanidiniumcarbonat nicht veränderte.

Das zweite Salz krystallisierte aus den Laugen des ersten in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Es enthält nach der Analyse auf einen Phenylarsinatrest 4.5 Molybdänatreste und 2.5 Guanidinium. Die Formel



ist auch hier in Bezug auf das Verhältnis von Monophenyl-arsinat zu Molybdänat ein vollständiges Analogon der Methylarsinat-Verbindung, wenn man annimmt, daß hier  $\text{MoO}_4$ -Reste, dort  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Reste in den Komplex eintreten. Die Basizität beider Verbindungen ist auch hier eine verschiedene, und zwar ist, wie im ersten Falle, die der Phenylverbindung niedriger. Aus schwach alkalischen Lösungen des Natrium-phenylarsinats wird ebenso wie bei der Methyl-Verbindung nur das zweite Salz erhalten.

Ganz ebenso wie die Monophenyl-arsinate verhalten sich diejenigen Derivate derselben, deren Anion nicht zu stark elektronegativ ist, um noch zur Bildung von komplexen Anionen sich zu eignen. *p*-aminophenyl-arsinsaures Natrium und *p*-oxyphenyl-arsinsaures Natrium bilden mit Molybdäntrioxyd schön krystallisierte Heteropolysalze; *p*-carboxyphenyl-arsinsaures Natrium dagegen, das ein sehr viel stärker elektronegatives Anion enthält, reagiert nicht unter Bildung von Molybdänsäureverbindungen. Es wurden hier bisher nur die einfacheren Verbindungen, nicht die mehrkernigen Salze untersucht und das in hellgelben Blättchen krystallisierende (I), sowie das in weißen Nadeln sich abscheidende (II) dargestellt. Beide Salze sind etwas löslich in

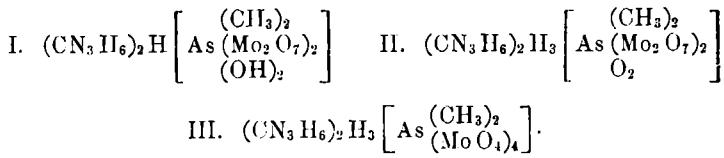


Wasser und daher leichter zu reinigen als  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{H} \left[ \text{As} \frac{\text{C}_6\text{H}_5}{(\text{MoO}_4)_3} \right] \text{H}_2\text{O}$ . Sie sind vollständige Analoga — auch in Bezug auf die Basizität — der Methylarsinat-Verbindung, wenn man die Annahme zuläßt, daß  $\text{MoO}_4$  und  $\text{Mo}_2\text{O}_7$  einander äquivalent sind

Die Leitfähigkeitswerte und die Konstitutionswasser-Bestimmungen stimmen bei allen diesen Verbindungen auf die aus den angenommenen Konstitutionsformeln zu ziehenden Folgerungen.

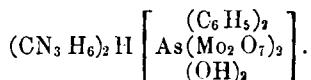
Wesentlich einfacher verläuft die Bildung von Heteropolysalzen der Dialkyl-arsinate. Eine wäßrige Lösung von kakodylsaurem Natrium wurde in der Siedehitze mit Molybdäntrioxyd abgesättigt; aus der eingegangenen Lösung erhält man ein schwer lösliches, jedoch nur ganz feinpulverig sich ausscheidendes Natriumsalz. Da dieses schwer umzukristallisieren ist, so würde die Lösung mit Guanidiniumchlorid umgesetzt und dadurch ein in großen durchsichtigen Prismen krystallisierendes Guanidiniumsalz dargestellt. Es enthält auf ein Kakodylat vier Molybdänreste und zwei Guanidiniumradikale. Die Basizität des komplexen Anions ist also höher als die des einwertigen Kakodylat-Anions,  $\left[ \text{As} \frac{(\text{CH}_3)_2}{\text{O}_2} \right]$ . Es war mithin wahrscheinlich, daß das

komplexe Anion zu den Grenztypen der Formel  $[XO_6]$  gehörte und bei dieser Annahme waren, da die Verbindung, wie nachgewiesen wurde, Krystallwasser nicht enthielt, die folgenden drei Formulierungen zu diskutieren:



Eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen Formeln ist nicht möglich; immerhin neigen wir dazu, I oder II vor III zu bevorzugen. Da nämlich erfahrungsgemäß stärker elektronegative Stamm-anionen mit  $\text{MoO}_4$ -Resten zu Heteropolyanionen sich kuppeln, während schwächer elektronegative  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Reste anlagern, eine Erfahrung, die auch hier in der Zusammensetzung der Methylarsinat-Verbindungen verglichen mit den Phenylarsinaten eine neue Bestätigung erhielt, so erscheint es logischer, für das außerordentlich schwach elektronegative Kakodylat-Anion<sup>1)</sup> die Kupplung mit dem  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Rest anzunehmen. Versuche, durch Zusatz von Basis höher basische Salze dieser Heteropolysäuren zu erhalten, führen zur Spaltung des komplexen Anions in Molybdänat und Kakodylat. Durch doppelte Umsetzung lassen sich aus der Lösung des Natriumsalzes zahlreiche andere Molybdän-säure-kakodylate darstellen, von denen das gut krystallisierende Kalium- und Bariumsalz genauer untersucht wurden.

Aus der Diphenyl-arsinsäure erhält man ein den Kakodylaten gauz analog zusammengesetztes Heteropolysalz, ein in schneeweissen sechseckigen Täfelchen krystallisierendes Guanidiniumsalz

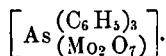


Hier ist also die Differenzierung in der Zusammensetzung, die sich zwischen den Methyl- und Phenylarsinat-Verbindungen zeigte, verschwunden, und diese Tatsache ist wohl verständlich, wenn man bedenkt, daß während das Phenylarsinat-Anion wesentlich stärker elektronegativ ist als das Methylarsinat-Anion, die Diphenyl-arsinsäure

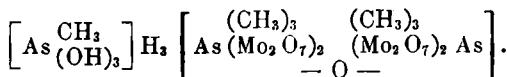
<sup>1)</sup> Die Affinitätskonstante für das Kakodylat-Anion ist nach Zawidzki (B. 36, 3325 [1903])  $k = 4.2 \cdot 10^{-7}$ , die für das Methylarsinat-Anion  $k = 1.1 \cdot 10^{-4}$ . Vergl. auch Hantzsch, B. 37, 1076 [1904].

ganz ebenso wie die Kakodylsäure ein »amphoterer Elektrolyt« ist<sup>1)</sup>, mithin zwischen diesen beiden Stoffen keine oder nur höchst geringe Affinitätsunterschiede bestehen.

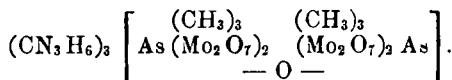
Bei den Trialkyl-arsinoxiden verschwindet diese Analogie bei der Bildung der Heteropolysalze wieder, und auch hier ist diese Erscheinung durch die Affinitätsunterschiede der Muttersubstanzen bedingt. Triphenyl-arsinoxid hat lediglich basische Eigenschaften, und dementsprechend entsteht bei Einwirkung von Molybdäntrioxyd auf die Verbindung ein Dimolybdänat des Triphenyl-arsinoxids:



Trimethyl-arsinoxid dagegen reagiert nach Hantzsch<sup>2)</sup> unter Umständen amphoter und fungiert z. B. in dem Natriumsalz  $(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{ONa})_2$  als Säure. Dementsprechend verhält es sich auch bei der Einwirkung von Molybdänsäure: aus einer wäßrigen Lösung von Trimethyl-arsinoxid, die in der Siedehitze mit Molybdäntrioxyd abgesättigt ist, erhält man ein gelbliches Krystallpulver. Die Substanz enthält auf 3 Mol. Trimethyl-arsinoxid 8 Mol. Molybdänsäure; sie wurde angesprochen als eine Verbindung der Formel:



Setzt man ihre Lösung mit Guanidiniumchlorid um, so erhält man ein Guanidiumsalz:



In der ersten Verbindung fungiert nach dieser Annahme das amphotere Trimethyl-arsinoxid sowohl als Basis wie als Bestandteil des komplexen Anions.

Die Ergebnisse dieser Versuche beweisen erneut die Fruchtbarkeit der Werner-Miolatischen Hypothese für die Konstitutionsaufklärung der Heteropolysalze. Die Zahl der mit den Alkylarsinaten zu Komplexverbindungen sich kuppelnden  $\text{MoO}_4^-$ - bzw.  $\text{Mo}_2\text{O}_7^-$ -Resten steht in deutlichem Zusammenhang mit der Anzahl der im Arsinat-Anion

<sup>1)</sup> Diphenyl-arsinsäure bildet nach A. Michaelis (A. 321, 150) ein gut charakterisiertes Nitrat  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{O}\cdot\text{NO}_3$ .

<sup>2)</sup> B. 37, 1079 [1904].

enthaltenen Sauerstoffatome und nimmt mithin mit der steigenden Anzahl der Alkylgruppen in demselben ab.

Die Basizität der entstandenen Heteropolysäuren ist entweder gleich (bei der einen Reihe der Monoalkylarsinat-Verbindungen) oder meist höher als die der zugehörigen Alkylarsinate. Nicht in allen Fällen konnten die an Basis gesättigten normalen Heteropolysalze erhalten werden: dies ist leicht verständlich, da es sich teilweise um sehr schwach elektronegative komplexe Anionen handelt, die bei vollständiger Neutralisation der Lösungen hydrolytisch gespalten werden.

Die Zusammensetzung der Heteropolysalze ist abhängig von der Elektroaffinität des Kern-Anions: die stärker elektronegativen Anionen, wie das Phenyl-arsinat- und *p*-Oxyphenyl-arsinat-Anion kuppeln mit MoO<sub>3</sub>-Resten, schwächer elektronegative Anionen, wie die Dialkyl-arsinat-Anionen dagegen mit Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Resten.

---

Wie schon oben erwähnt, hat Miolati<sup>1)</sup> die Änderung des spezifischen Leitvermögens von Lösungen der Methylarsinsäure und Kakodylsäure durch Zusatz von Molybdänsäure bestimmt und daraus gefolgert, daß komplexe Anionen sich bilden. In der Leitfähigkeitskurve der Kakodylsäure findet er einen scharf ausgeprägten Knick bei Zusatz von 4 Mol. MoO<sub>3</sub> auf 1 Mol. Kakodylsäure, und er folgert daraus, daß die entstehenden Verbindungen die entsprechende Zusammensetzung haben müssen. Unsere Ergebnisse stimmen wie ersichtlich vollständig mit diesem Befunde überein.

Im Gang der entsprechenden Kurve für Monomethylarsinsäure findet Miolati zwei weniger deutlich ausgeprägte Unstetigkeiten bei 2,5 Mol. MoO<sub>3</sub> auf 1 Mol. Monomethylarsinsäure und bei 10 Mol. MoO<sub>3</sub> auf 1 Mol. der Säure. Hier differieren unsere Resultate von seinen Messungen; denn die erhaltenen Verbindungen enthalten 6 Mol. MoO<sub>3</sub> bzw. in der zweiten Reihe 9 Mol. MoO<sub>3</sub> auf 1 Mol. Methylarsinat. Es wurde deswegen auf Grund der unzweifelhaft zuverlässigen Messungswerte von Miolati die Leitfähigkeitskurve erneut konstruiert, und hierbei ergab sich, daß Miolatis Kurve nicht exakt gezeichnet war und daß bei Anwendung eines etwas größeren Maßstabes die zwar nicht scharfen aber immerhin doch deutlichen Unstetigkeiten in genauer Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen bei den Molekularverhältnissen: 6MoO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>.AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> bzw. 9 MoO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>.AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> liegen. Miolati stellt die folgende Tabelle auf:

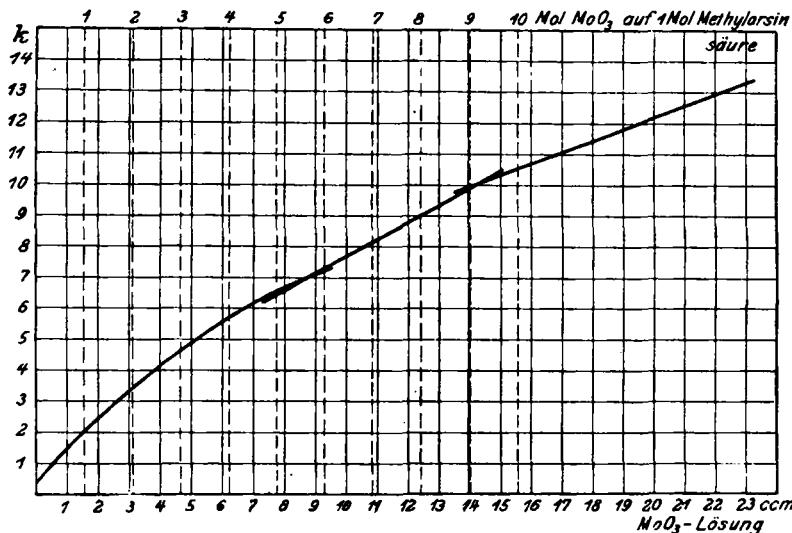
---

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 77, 430 [1908].

1 ccm der Methylarsinsäure-Lösung enthielt 0.03353 g  $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$   
 1 » » Molybdänsäure-Lösung » 0.0222 »  $\text{MoO}_3$ .

| ccm $\text{MoO}_3$ -lösung | Mol $\text{MoO}_3$ auf 1 Mol $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ | k      | ccm $\text{MoO}_3$ -lösung | Mol $\text{MoO}_3$ auf 1 Mol $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ | k     |
|----------------------------|--|--------|----------------------------|--|-------|
| 0                          | —  | 0.3145 | 13                         | 8.371  | 9.314 |
| 1                          | 0.644  | 1.421  | 14                         | 9.015  | 9.787 |
| 2                          | 1.288  | 2.495  | 16                         | 10.302   | 10.70 |
| 3                          | 1.932  | 3.392  | 17                         | 10.946   | 11.04 |
| 4                          | 2.576  | 4.190  | 18                         | 11.590   | 11.42 |
| 5                          | 3.219  | 4.915  | 19                         | 12.234   | 11.81 |
| 6                          | 3.863  | 5.542  | 20                         | 12.878   | 12.20 |
| 7                          | 4.507  | 6.086  | 21                         | 13.522   | 12.55 |
| 8                          | 5.151  | 6.703  | 22                         | 14.166   | 12.95 |
| 9                          | 5.795  | 7.169  | 23                         | 14.810   | 13.30 |
| 11                         | 7.083  | 8.248  |                            |  |       |

Diese Zahlen ergeben folgende Kurve, deren allerdings schwache Knicke bei den oben angegebenen Molekularverhältnissen liegen.



### Experimenteller Teil.

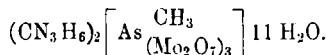
#### 1. Molybdänsäure-monomethylarsinate.

Eine siedende wäßrige Lösung von 20.2 g (0.1 Mol.) methylarsinsaurem Natrium<sup>1)</sup>  $\text{Na}_2\text{AsCH}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$  in ca.  $1\frac{1}{2}$  l Wasser wurde mit

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Klinger und Kreutz, A. 249, 149 [1888].

86.4 g MoO<sub>3</sub> (0.6 Mol.) portionsweise abgesättigt und von einem geringen Rückstande abfiltriert. Das Filtrat wurde auf ca. 1/4 l eingedampft und mit einem Überschuß von Guanidiniumchlorid versetzt. Es krystallisierte ein Gemisch von rechteckigen Tafeln und langen weißen Nadeln aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wurden die schwer löslichen Tafeln von den leicht löslichen Nadeln getrennt.

Die Analyse<sup>1)</sup> der Tafeln führte zu der Formel:



Ber. C 2.73, H 2.82, N 6.37, AsO<sub>4</sub> 10.54, MoO<sub>3</sub> 65.43.

Gef. » 2.57, 2.54, » 3.19, 3.03, » 6.25, 6.40 » 10.86, » 65.25, 64.93.

Krystallwasser-Bestimmung. Wasserverlust nach mehrwöchentlichem Trocknen über Phosphorpentoxid im Vakuum: 15.03%, berechnet 15.02%. Die Substanz war nach dem Entwässern unverändert klar in Wasser löslich.

Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens bei 25°.

$$\frac{1}{2} \{(CN_3H_6)_2[As(CH_3)(Mo_2O_7)_3] 11 H_2O\}.$$

|    |    |    |     |     |     |      |
|----|----|----|-----|-----|-----|------|
| v: | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
|----|----|----|-----|-----|-----|------|

|             |         |       |       |       |       |        |
|-------------|---------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $\lambda$ : | [101.4] | 120.0 | 139.3 | 163.4 | 193.7 | 231.4. |
|-------------|---------|-------|-------|-------|-------|--------|

$$J = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 130.0.$$

Der Wert für  $\lambda_{32}$  wurde aus der Leitfähigkeitskurve graphisch extrapoliert, da wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes erst die 1/64-n. Lösung darstellbar war.

Bestimmung des spezifischen Leitvermögens der 1/128-n. Lösung bei Zusatz von 1/10-n. NaOH (Neutralisationskurve) bei 25°. Angewandt je 25 ccm der 1/64-n. Lösung des Salzes, die unter Zusatz von 1/10-n. NaOH und Wasser auf 50 ccm verdünnt wurden.

1/10-n. NaOH in ccm:

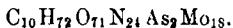
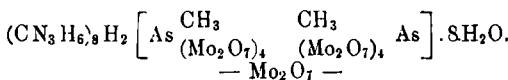
|   |   |     |     |      |   |   |   |   |   |
|---|---|-----|-----|------|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 1.2 | 1.4 | 1.65 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|-----|-----|------|---|---|---|---|---|

$\times_{128} 10^3$ : 1.087 1.073 1.085 1.102 1.127 1.165 1.285 1.460 1.653 1.844.

Hieraus ergibt sich, daß das Salz durch Basis ersetzbaren Wasserstoff nicht enthält; das starke Anwachsen der Leitfähigkeitswerte und die Größe von  $J = 130.0$  ist daher auf Hydrolyse des komplexen Anions zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Zur Bestimmung des Arsens und Molybdäns in den vorliegenden Verbindungen wurde die abgewogene Substanz in einem Quarzkolben von 100 ccm Inhalt mit ca. 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden lang schwach gekocht und von Zeit zu Zeit ein Körnchen Salpeter zugesetzt. Die anfängliche blaue Lösung wurde nach vollständigem Aufschluß farblos. Aus ihr wurde Arsensäure als Ammonium-magnesium-arsenat gefällt und in einem Teile des Filtrates Molybdänsäure nach bekannten Methoden bestimmt.

Die Analyse der leicht löslichen, weißen Nadeln, die aus den Matterlaugen der Tafeln rein auskristallisierten, ergaben die Formel:

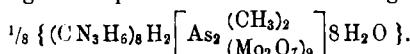


Ber. C 3.39, H 2.09, N 9.49, AsO<sub>4</sub> 7.85, MoO<sub>3</sub> 73.16.

Gef. » 3.49, » 1.97, » 9.96, » 7.72, 7.91, » 73.18.

Krystallwasser-Bestimmung. Wasserverlust beim Trocknen über Phosphorpentooxyd im Vakuum 4.10 %, ber. 4.07 %.

Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens bei 25°.



|    |       |       |       |       |       |        |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| v: | 32    | 64    | 128   | 256   | 512   | 1024   |
| λ: | 83.70 | 97.09 | 110.4 | 125.3 | 144.4 | 171.7. |

$$\lambda = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 88.0.$$

Hält man bei der Einwirkung von MoO<sub>3</sub> auf Natriummethylarsinat die Lösung schwach alkalisch, indem man eine Lösung von 10.1 g Na<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O (0.05 Mol.) unter Zusatz von 4.0 g NaOH (0.1 Mol.) mit 43.2 g MoO<sub>3</sub> (0.3 Mol.) sättigt, so erhält man ausschließlich das zweite, in Nadeln krystallisierende Salz.

## 2. Molybdänsäure-phenylarsinate.

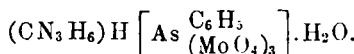
Darstellung von Phenyl-arsinsäure. Nach Pfeiffer und Pietsch<sup>1)</sup> wurde Triphenylarsin durch Einwirkung von Arsentrifluorid auf Phenyl-magnesiumbromid in guter Ausbeute erhalten. Durch Chlorieren in Chloroform- oder Kohlenstofftetrachlorid-Lösung wurde dieses in Triphenyl-arsindichlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub>, übergeführt. Hieraus wird durch Erhitzen im trocknen CO<sub>2</sub>-Strome auf 300° Chlorbenzol abgespalten. Das verbleibende Diphenyl-arsinchlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsCl, wird durch Chlorieren in (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsCl<sub>3</sub> übergeführt und die Abspaltung von Chlorbenzol in derselben Weise wiederholt. Nun mehr erhält man C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.AsCl<sub>2</sub>, das durch Chlorieren in wäßriger Suspension direkt zu Phenyl-arsinsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, oxydiert wird. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren sind mäßige, jedoch ist die Darstellungsweise einfacher und sicherer als die älteren, in der Literatur angegebenen<sup>2)</sup>. Gute Ausbeuten erhält man dagegen nach dem Verfahren von A. Bertheim<sup>3)</sup>, ausgehend von der *p*-Aminophenyl-arsinsäure, das auch teilweise angewandt wurde.

<sup>1)</sup> B. 37, 4621 [1904].

<sup>2)</sup> Michaelis und Loesner, B. 27, 265 [1894]; Dehn und Wilcox, Am. 35, 1.

<sup>3)</sup> B. 41, 1855 [1908].

2 g Phenyl-arsinsäure (0.01 Mol.) wurden in ca  $\frac{1}{2}$  l Wasser suspendiert mit 0.8 g NaOH (0.02 Mol.) versetzt und die siedende Lösung mit 8.6 g MoO<sub>3</sub> (0.06 Mol.) abgesättigt. Aus der filtrierten und eingēengten Lösung krystallisierte beim Zusatz von Guanidiniumchlorid ein Gemisch von zwei Krystallarten aus, die durch siedendes Wasser getrennt werden konnten. Es blieb ein praktisch unlösliches, in quadratischen weißen Blättchen krystallisierendes Salz zurück, dessen Analyse die Formel ergab:

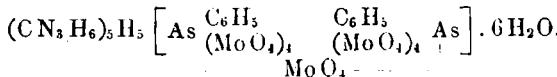


C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>13</sub>N<sub>3</sub>AsMo<sub>3</sub>. Ber. C 11.81, H 1.98, N 5.91, As 10.54, MoO<sub>3</sub> 60.74. Gef. » 11.80, » 2.08, » 6.10, » 10.82, » 60.72.

Krystallwasserbestimmung: Wasserverlust beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum 2.75 %, ber. 2.54 %.

Es wurde eine Suspension des Salzes in Wasser unter Zusatz von Guanidiniumcarbonat längere Zeit gekocht, um ein Neutralsalz darzustellen: doch blieb die Verbindung unverändert.

Die leichter lösliche zweite Verbindung krystallisiert beim Einengen der Laugen in weißen, büschelförmig verwachsenen Nadeln aus.



C<sub>17</sub>H<sub>57</sub>O<sub>42</sub>N<sub>15</sub>As<sub>2</sub>Mo<sub>9</sub>.

Ber. C 9.46, H 2.64, N 9.74, As 6.96, MoO<sub>3</sub> 60.10.

Gef. » 9.75, » 2.80, » 10.23, » 6.87, 7.13, » 60.46, 60.68.

Krystallwasserbestimmung: Wasserverlust beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum 4.86 %, ber. 5.01 %.

Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens bei 25°.

$$\frac{1}{v} \{ (CN_3H_6)_5H_5[As_2(C_6H_5)_2(MoO_4)_5] \cdot 6H_2O \}.$$

$$v: \quad 32 \quad 64 \quad 128 \quad 256 \quad 512 \quad 1024$$

$$\lambda: \quad 48.04 \quad 54.66 \quad 61.01 \quad 70.05 \quad 82.59 \quad 102.44.$$

$$J = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 54.4.$$

Bestimmung des spezifischen Leitvermögens der  $\frac{1}{128-n}$ -Lösung bei Zusatz von  $\frac{1}{10-n}$  NaOH bei 25°:

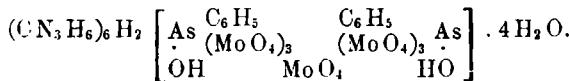
| $\frac{1}{10-n}$ . NaOH in ccm: | 0     | 1     | 2     | 3     | 5      |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $\kappa_{128} \cdot 10^3$ :     | 0.854 | 0.916 | 1.105 | 1.307 | 1.720. |

Nach den Leitfähigkeitswerten verhält sich das Salz wie eine normale fünfbasische Verbindung; die Wasserstoffatome sind nicht durch Basis in wäßriger Lösung substituierbar.

Die letztere Verbindung wurde bei der Einwirkung von Molybdäntrioxyd auf Phenyl-arsinsäure-Lösungen allein erhalten, wenn die Lösung bei Anwesenheit eines geringeren Überschusses an Alkali ab-

gesättigt wurde. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Phenylarsinsäure (0.01 Mol.) mit 1 g NaOH (0.025 Mol.) in ca.  $\frac{1}{4}$  l Wasser gelöst und in Siedehitze mit 6.5 g MoO<sub>3</sub> (0.045 Mol.) abgesättigt.

Suspendiert man 1 g dieses Salzes in ca. 50 ccm Wasser, setzt 0.3 g reines Guanidiniumcarbonat hinzu und erbitzt schwach, bis die geringe Koblensäureentwicklung aufhört, so erhält man ein mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln krystallisierendes Spaltungsprodukt der Verbindung. Seine Analyse führte zu der Formel



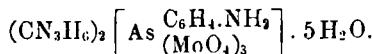
Ber. C 11.41, H 3.09, N 13.32, As 7.92, MoO<sub>3</sub> 53.22.

Gef. » 11.50, » 3.03, » 13.28, » 7.76, » 53.46.

Das Salz ist durch partielle Hydrolyse des komplexen Anions aus der vorigen Verbindung entstanden, die auf 2 Atome As 9 MoO<sub>4</sub>-Reste enthält. Verfährt man bei dieser Reaktion unvorsichtig und kocht man die Lösung einige Minuten etwas stärker, so wird das komplexe Anion vollständig hydrolytisch zersetzt, und es scheidet sich arsenfreies Guanidinium-molybdänat aus.

Ganz analog wie die Phenyl-arsinsäure reagieren diejenigen ihrer Derivate, die nicht allzu stark elektronegative Anionen bilden.

2.2 g *p*-Aminophenyl-arsinsäure<sup>1)</sup> (Arsanilsäure) wurden mit 2 g Natronlauge in ca. 100 ccm Wasser gelöst und die siedende Lösung mit 6.5 g MoO<sub>3</sub> abgesättigt und dann mit 4.8 g Guanidiniumchlorid versetzt. Es krystallisierte ein Gemisch gelber Nadeln und hellgelber Blättchen aus, die durch Umkristallisieren aus Wasser getrennt wurden. Die leichter löslichen gelben Nadeln enthielten ein mehrkerniges Anion: es besteht nach vorläufigen Analysen ganz entsprechend der obigen Monophenyl-arsinat-Verbindung aus 9 MoO<sub>4</sub>-Resten auf zwei Arsenatome. Genauer untersucht wurden die in größerer Menge erhaltenen hellgelben Krystallblättchen.



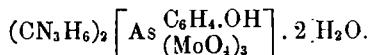
C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>O<sub>17</sub>N<sub>7</sub>AsMo<sub>9</sub> Ber. C 11.20, H 3.27, N 11.45, As 8.75, MoO<sub>3</sub> 50.41.

Gef. » 11.18, » 3.25, » 12.30, » 8.95, » 50.00, 50.01.

Das Salz ist mithin ganz analog konstituiert wie die anderen einkernigen Molybdänsäure-monoalkylarsinate.

<sup>1)</sup> Es wurde teilweise ein reines Präparat verwendet, das wir der Güte von Exzellenz Ehrlich verdanken. Teilweise stellten wir uns die Säure aus käuflichem Atoxyl nach Bertheim (B. 40, 3295 [1907]) dar.

2.85 g *p*-Oxyphenyl-arsinsäure<sup>1)</sup>) und 0.4 g Natronlauge wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 4.3 g MoO<sub>3</sub> abgesättigt. Aus der mit 4.8 g Guanidiniumchlorid versetzten Lösung erhielt man ein Gemisch weißer Nadeln und Plättchen. Die schwerer löslichen Nadeln wurden in größerer Menge rein dargestellt und analysiert.

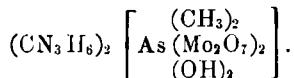


C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>O<sub>15</sub>N<sub>6</sub>AsMo<sub>3</sub>. Ber. N 10.45, As 9.33, MoO<sub>3</sub> 53.73.  
Gef. » 10.55, 10.49, » 9.38, » 53.52, 53.89.

Aus einer Lösung von *p*-Carboxyphenyl-arsinsäure<sup>2)</sup>), die ebenso wie die anderen Stoffe mit MoO<sub>3</sub> behandelt wurde, krystallisierte nur Guanidinium-molybdänat aus: eine Komplexbildung trat nicht ein.

### 3. Molybdänsäure-kakodylate.

13.8 g (0.1 Mol.) Kakodylsäure werden mit 4.0 g (0.1 Mol.) reinem NaOH neutralisiert und in ca. 1½ l Wasser kochend allmählich mit 58 g (0.4 Mol.) MoO<sub>3</sub> versetzt. Nach dem Filtrieren wird auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich bald ein schwer lösliches, farbloses, schlecht krystallisierendes Natriumsalz abscheidet; es wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die mit überschüssigem Guanidiniumchlorid versetzte heiße Lösung dieses Natriumsalzes ergibt beim Abkühlen farblose, millimetergroße Tafeln, die aus Wasser beliebig oft umkrystallisiert werden können, ohne Zersetzung zu erleiden.



C<sub>4</sub>H<sub>19</sub>O<sub>16</sub>N<sub>6</sub>AsMo<sub>4</sub>. Ber. C 5.53, H 2.44, N 9.69,  
Gef. » 6.08, » 2.55, » 10.13, 10.12, 9.75, 9.77, 9.96,  
Ber. AsO<sub>4</sub> 16.01, MoO<sub>3</sub> 66.34.  
Gef. » 15.57, 15.94, 15.58, 15.92, » 66.18, 66.41, 66.24.

Krystallwasserbestimmung: Die Substanz erleidet bei viermonatlichem Stehen über Phosphorpentoxid im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens bei 25°:

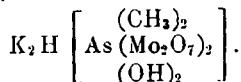
|    | $\frac{1}{2} \{(CN_3H_6)_2H[As(CH_3)_2(Mo_2O_7)_2(OH)_2]\}$ |      |      |      |       |       |
|----|---|------|------|------|-------|-------|
| v: | 32  | 64   | 128  | 256  | 512   | 1024  |
| λ: | 78.7  | 85.7 | 92.1 | 99.9 | 111.1 | 130.9 |
|    | $J = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 52.2.$                 |      |      |      |       |       |

Durch Umsetzung der Lösungen des Natriumsalzes erhält man mikrokristallinische Metallsalze: ein Blei-, Kupfer- und Silbersalz.

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Bertheim, B. 41, 1854 [1908].

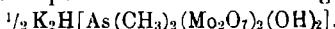
<sup>2)</sup> Dargestellt nach Bertheim, B. 41, 1857 [1908].

Zur Darstellung des Kaliumsalzes sättigt man eine mit KOH neutralisierte Kakodylsäurelösung analog der oben gegebenen Vorschrift mit MoO<sub>3</sub> ab. Aus der eingedampften Lösung erhält man das Salz zunächst als halb kolloidale Ausscheidung, die jedoch bei Zusatz von Kaliumchlorid zu der erwärmen Lösung in mikroskopische Nadeln sich verwandelt.



C<sub>2</sub>H<sub>9</sub>O<sub>16</sub>K<sub>2</sub>AsMo<sub>4</sub>. Ber. C 2.90, H 1.10, K 9.48, AsO<sub>4</sub> 16.82, MoO<sub>3</sub> 69.69.  
Gef. » 2.59, » 1.23, » 9.47, » 16.44, » 69.95.

Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens bei 25°:

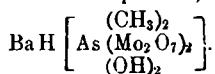


|     |      |       |       |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| v   | 32   | 64    | 128   | 256   | 512   | 1024  |
| λ   | 99.2 | 106.5 | 113.2 | 121.1 | 131.8 | 149.2 |
| A = | 50.0 |       |       |       |       |       |

Bestimmung des spezifischen Leitvermögens der  $\frac{1}{128-n}$ . Lösung bei Zusatz von  $\frac{1}{10-n}$ . NaOH bei 25°:

|                                 |       |       |       |        |
|---------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| $\frac{1}{10-n}$ . NaOH in ccm: | 0     | 1     | 2     | 3      |
| $\times 10^3$ :                 | 1.592 | 1.817 | 2.012 | 2.246. |

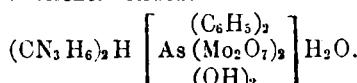
Das Bariumsalz scheidet sich aus einer Lösung des Natriumsalzes bei Zusatz von Bariumchlorid in mikroskopischen, schwer löslichen Tafeln aus:



C<sub>2</sub>H<sub>9</sub>O<sub>16</sub>BaAsMo<sub>4</sub>. Ber. C 2.71, H 1.02, Ba 15.52, AsO<sub>4</sub> 15.70, MoO<sub>3</sub> 65.06.  
Gef. » 2.50, » 1.43, » 15.48, 15.74, » 15.14, 15.61, » 64.77, 64.60.

#### 4. Molybdänsäure-diphenylarsinate.

2.62 g (0.01 Mol.) Diphenyl-arsinsäure<sup>1)</sup> werden mit 0.4 g (0.01 Mol.) NaOH neutralisiert und siedend in ca.  $\frac{1}{2}$  l Wasser allmählich mit 5.76 g (0.04 Mol.) Molybdänsäure abgesättigt. Nach dem Filtern wird eingeeengt und, da das sehr leicht lösliche Natriumsalz nicht isoliert werden kann, in der Siedehitze mit überschüssigem Guanidiniumchlorid versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich glitzernde Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser schneeweiße, sechsseitige Täfelchen bilden.

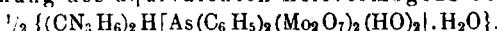


C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>17</sub>N<sub>6</sub>AsMo<sub>4</sub>. Ber. C 16.63, H 2.69, N 8.32, As 7.43, MoO<sub>3</sub> 57.02.  
Gef. » 16.75, » 2.63, » 8.45, » 7.65, » 57.15.

<sup>1)</sup> Diphenylarsinsäure wurde durch Behandlung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsCl<sub>3</sub> mit Wasser in guter Ausbeute dargestellt.

Krystallwasserbestimmung: Die Substanz verlor über Phosphor-pentoxyd im Vakuum 1.88 %; ber. 1.78 %.

Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens bei 25°:



|   |    |    |     |     |     |       |
|---|----|----|-----|-----|-----|-------|
| v | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024. |
|---|----|----|-----|-----|-----|-------|

|           |        |      |      |      |       |       |
|-----------|--------|------|------|------|-------|-------|
| $\lambda$ | [70.5] | 77.2 | 84.5 | 92.5 | 104.0 | 120.5 |
|-----------|--------|------|------|------|-------|-------|

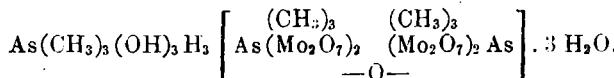
$$A = 50.0$$

Bestimmung des spezifischen Leitvermögens der  $\frac{1}{128}\text{-n}$ . Lösung bei Zusatz von  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . NaOH bei 25°:

|  |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{1}{10}\text{-n}$ . NaOH in ccm: | 0     | 1     | 2     | 4     |
| $\times 10^3$ :                        | 0.661 | 0.838 | 1.048 | 1.439 |

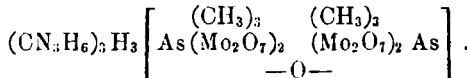
### 5. Molybdänsäure-trimethylarsinate.

Eine wäßrige Lösung von Trimethyl-arsinhydroxyd<sup>1)</sup>  $(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{OH})_2$  wurde in der Siedehitze mit  $\text{MoO}_3$  abgesättigt. Aus der stark konzentrierten, etwas bläulichen Lösung scheidet sich ein gelbliches, mikrokristallinisches Pulver ab:



$\text{C}_9\text{H}_{39}\text{O}_{23}\text{As}_3\text{Mo}_8$ . Ber. C 6.49, H 2.37, As 13.20,  $\text{MoO}_3$  67.63.  
Gef. » 6.64, » 2.75, » 12.85, 13.06, • 67.75, 67.51.

Wurde die wäßrige, mit Molybdänsäure abgesättigte Lösung des Trimethylarsinoxys vor der Abscheidung der vorigen Verbindung mit Guanidiniumchlorid versetzt, so erhält man mikroskopische, weiße Täfelchen.



$\text{C}_9\text{H}_{39}\text{O}_{29}\text{N}_9\text{As}_3\text{Mo}_4$ .

Ber. C 6.60, H 2.28, N 7.68, As 9.15,  $\text{MoO}_3$  70.26.

Gef. » 6.48, » 2.38, » 7.55, 7.61, » 8.63, » 70.49, 70.15

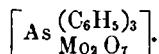
### 6. Triphenylarsinoxyd-molybdänat.

Kocht man eine Suspension von Triphenylarsinoxyd<sup>2)</sup> in Wasser unter Zusatz von  $\text{MoO}_3$  oder mit löslicher Molybdänsäure, so erhält man eine hellgelbe, amorphe Verbindung. Zur Reindarstellung löst man Triphenyl-arsinoxyd in einer siedenden, verdünnten Natrium-molybdänat-Lösung und säuert dann allmählich mit Salzsäure an. Der

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Hibbert, B. 39, 161 [1906] und Hantzsch und Hibbert, B. 40, 1512 [1907].

<sup>2)</sup> Pfeiffer und Pietsch, B. 37, 4621 [1904].

entstehende gelbe, amorphe Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und lufttrocken analysiert.



$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{AsMo}$ . Ber. C 35.42, H 2.48, As 12.29,  $\text{MoO}_3$  47.21.

Gef. » 35.93, » 2.95, » 12.59, » 47.14.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N.

**70. H. Stoltzenberg: Gewinnung von Glutaminsäure- und Betain-hydrochlorid aus Melasseschlempe.**

**Mit einer Bemerkung zu Felix Ehrlichs Arbeit<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 3. Februar 1913.)

**I. Gewinnung von Glutaminsäure-hydrochlorid aus Melasseschlempe.**

In diesen Berichten<sup>2)</sup> habe ich gezeigt, daß durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Entzuckerungs-Schlempe die Alkalien und Glutaminsäure-hydrochlorid gefällt werden. Im Folgenden sei die Gewinnung der Glutaminsäure aus dem Salzgemenge beschrieben.

Aus 5 kg Schlempe (Rositz, spez. Gew. 1.42 mit 269 g Stickstoff) wurden nach Zusatz von 3700 ccm konzentrierter Salzsäure und Sättigen mit Chlorwasserstoffgas 2705 g Salze (feucht von der Nutsche gewogen) mit 83.6 g Stickstoff gewonnen. Dies Salzgemisch wurde im Mörser zerrieben, im 5 l-Kolben mit 2 l abs. Alkohol versetzt, und Chlorwasserstoffgas eingeleitet, um das Glutaminsäure-hydrochlorid in das leicht lösliche Esterhydrochlorid zu verwandeln. Die Mischung wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler im Sieden erhalten, wobei öfters geschüttelt wurde. Nach dem Erkalten wurde auf einer Nutsche von 24 cm Durchmesser abgesaugt und zweimal mit Alkohol gedeckt. Das Filtrat (mit 74.9 g Stickstoff) wurde im Vakuum zum Sirup eingedampft, mit  $2\frac{1}{2}$  l Wasser aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren geringer Humin-Mengen (25 g feucht) wurde mit 120 g Tierkohle völlig entfärbt und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur des Wasserbades im Vakuum eingedampft. Sobald die Krystallisation einsetzte, wurde der Kolbeninhalt in eine Saugflasche entleert und Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in der Kälte eingeleitet. Nach mehrfändigem Stehen hatte sich das Glutaminsäure-hydrochlorid ausgeschieden, das im Vakuum-Exsiccator über Kalistangen und Natronkalk einige Tage getrocknet, 578.2 g weißes Salz mit unangenehmem, noch schwach stechendem Geruch ergab. 538 g hiervon wurden in 450 ccm heißem

<sup>1)</sup> B. 45, 2409 [1912].      <sup>2)</sup> B. 45, 2248 [1912].