

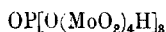
Zur Geschichte der kondensierten (komplexen) anorganischen Säuren.

(Herrn F. KEHRMANN zur Erwiderung.)

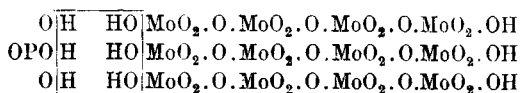
Von

CARL FRIEDHEIM.

In meiner letzten ausführlichen Arbeit über die sogenannten „Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze“¹ wurde am Schlusse kurz angedeutet, daß die für jene Körper entwickelten Ansichten auch zur Erklärung der übrigen „komplexen“ Verbindungen herbeigezogen werden könnten; so ließen sich z. B. „die in stark saurer Lösung entstehenden, den Arsenotetramolybdaten entsprechenden, Phosphorverbindungen $3R_2O$, P_2O_5 , $24MoO_3$ nicht als neutrale Salze einer Säure



sondern als kondensierte Phosphortetramolybdate



betrachten“.

Diese Bemerkung giebt Herrn F. KEHRMANN Veranlassung, in dem am 19. d. M. ausgegebenen Heft 1 des III. Bandes dieser Zeitschrift „kurz darauf hinzuweisen, daß die von mir befürwortete Konstitution der Phosphormolybdänsäure DEBRAYS², sowie der komplexen Säuren überhaupt vor nunmehr fünf Jahren³ von ihm vorgeschlagen und als den Thatsachen am besten entsprechend bezeichnet worden sei“.

In der betreffenden Arbeit KEHRMANN's heißt es, wie folgt:

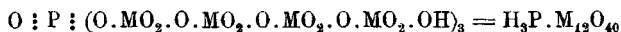
„Geht man von der a priori wahrscheinlichen Voraussetzung aus, daß die Phosphorwolframsäuren und Phosphormolybdänsäuren sich

¹ Diese Zeitschr. **2**, 314—401.

² DEBRAY (*Compt. rend.* 66, 704) gab die Zusammensetzung seiner Säure mit 20 Mol. MoO_3 an; FINKENER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 1454) und GIBBS (*Amer. Chem. Journ.* 3, 320—323) stellten die wahre Zusammensetzung fest.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1811.

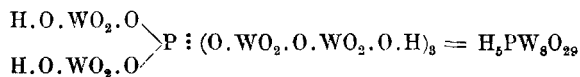
von der Orthophosphorsäure in der Art ableiten, daß die drei Hydroxylwasserstoffatome der letzteren durch den einwertigen Rest — $\text{WO}_2\cdot\text{OH}$ oder auch durch Reste von Polywolframsäuren, z. B. der Diwolframsäure — $\text{WO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{WO}_2\cdot\text{OH}$, oder auch Metawolframsäure — $\text{WO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{WO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{WO}_2\cdot\text{OH}$ u. s. w. — vertreten werden, so gelangt man zu Formeln, welche in vielen Fällen den Thatsachen sehr gut genügen. So würde z. B. die gewöhnliche, gelbe, regulär krystallisierende Phosphormolybdänsäure als Derivat einerseits der Orthophosphorsäure, andererseits einer hypothetischen Tetramolybdänsäure erscheinen, also die Strukturformel



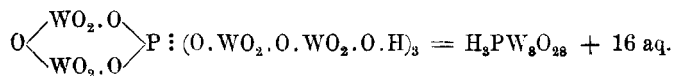
erhalten.

Dies ist in der That die Formel, welche nach den bisherigen Untersuchungen die größte Wahrscheinlichkeit verdient: Eine ganz analoge Strukturformel würde die von SCHEIBLER zuerst dargestellte reguläre Phosphorwolframsäure erhalten, die sich demnach von der bekannten Metawolframsäure ableiten würde.“

„Es scheint nun unter gewissen Bedingungen möglich, auch das letzte anhydrische Sauerstoffatom der Orthophosphorsäure durch Wolframsäurereste zu ersetzen“: so gelangt KEHRMANN zu folgenden Formeln für seine fünfbasische hypothetische α -Hydrophosphorluteowolframsäure und für die isolierbare dreibasische α -Anhydrophosphorluteowolframsäure:

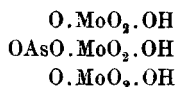


und



Es hat mir nun nichts ferner gelegen, als diese Ansichten totschweigen zu wollen, und nirgends wird man in meiner Abhandlung den Beweis dafür finden können, daß ich mir etwa das Verdienst, als Erster Konstitutionsformeln für „komplexe“ Säuren aufgestellt zu haben, vindizieren wollte: Citiere ich doch die BLOMSTRANDSchen den KEHRMANNschen nachgebildeten¹ Formeln (S. 401), und wenn ich (S. 385) bei der Besprechung der Säure $3\text{H}_2\text{O}$, As_2O_5 , 6MoO_3 sagte, „daß nach den bisherigen Anschauungen über derartige Körper derselbe einfach als

¹ Diese Zeitschr. 1, 25.

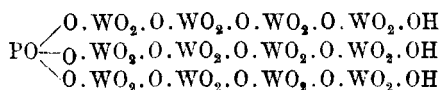


zu betrachten sei“, so läßt doch diese Äußerung wohl keinen Zweifel daran aufkommen, daß mir die früher geschehene Aufstellung derartiger Konstitutionsformeln für derartig Verbindungen bekannt gewesen sein müsse.¹

Daß ich den Namen Herrn KEHRMANN'S dabei nicht erwähnte, geschah aus gutem Grunde: Nicht etwa deswegen, weil er bei seiner Zusammenstellung der Litteratur der komplexen Säuren² vier meiner Arbeiten mit Stillschweigen übergeht, sondern, weil Herr KEHRMANN durchaus nicht der Erste gewesen, wie er dies jetzt wieder betont, der derartige Formeln zur Erklärung der komplexen Säuren herbeizog. Schon sieben Jahre vor dem Erscheinen der ersten Arbeit KEHRMANN'S über komplexe Säuren hat SPRENGER in seiner Dissertation „Über Phosphorwolframsäure“, die noch in demselben Jahre im *Journ. f. prakt. Chem.*³ erschien und von Herrn KEHRMANN citiert wird,⁴ die genau entsprechende Formel aufgestellt.

SPRENGER sagt:

„Die von mir untersuchte Säure H_3PO_4 , $12\text{WO}_3 + 29\text{H}_2\text{O}$ kann man sich ungefähr wie folgt konstruiert denken:



Von ihr lassen sich durch successiven Ersatz des Wasserstoffes die Salze R_3PO_4 , $12\text{WO}_3 - \text{R}_2\text{HPO}_4$, $12\text{WO}_3 -$ und RH_2PO_4 , 12WO_3 ableiten“.

Hier findet sich meines Wissens in der Geschichte der komplexen anorganischen Verbindungen die erste Konstitutionsformel — abgesehen von den fast gleichzeitig erschienenen, hier weniger in Betracht kommenden Angaben von WOLCOTT GIBBS —, und in ihr war nur das Wolframatom durch Molybdän zu ersetzen, um zu der später von KEHRMANN aufgestellten, jetzt von ihm als sein Eigentum bezeichneten, Formel zu gelangen.

¹ Die entsprechende Formel für die Arsenwolframverbindung findet sich bei KEHRMANN *Lieb. Ann.* 245, 50, für eine von ihm neu aufgefundene, bis heute noch nicht näher beschriebene, „einfachste“ Phosphorwolframsäure in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1812.

² *Diese Zeitschr.* 1, 425. ³ [2] 22, 418.

⁴ *Diese Zeitschr.* 1, 426.

SPRENGERS und KEHRMANN'S Formeln waren mir also wohl bekannt, und als weiterer Beweis hierfür möge die Thatsache dienen, daß ich bereits 1890¹ in den einleitenden Worten meiner ersten Untersuchung davor warnte, auf Grund weniger Analysen von einzelnen Verbindungen, ohne eingehendes Studium deren Bildungsreaktionen, problematische Konstitutionsformeln, wie dies geschehen, aufzustellen. Da vor meiner Arbeit dies nur von den genannten Forschern geschehen war, konnte ich also damit nur die Formeln jener gemeint haben!

Daß Herr KEHRMANN selbst in der Wertschätzung der im Beginn seiner Arbeiten aufgestellten Formeln schwankend geworden, geht aus der von ihm² jetzt gegebenen Zusammenstellung seiner sämtlichen Untersuchungen über Phosphorwolframsäuren hervor:

Dort wird (S. 441) gesagt, „daß man bestimmt hoffen dürfe, durch ein eindringendes qualitatives und quantitatives Studium der Spaltungsvorgänge³ einen Einblick in die Konstitution der rätselhaften komplexen Säuren zu erhalten“ und weiter, nachdem die Schwierigkeit der Materie erörtert:

„Aus diesem Grunde müssen Versuche, auf Grund des bis heute festgestellten Beobachtungsmaterials Strukturformeln aufzustellen, als verfrüht bezeichnet werden.“⁴

Zieht Herr KEHRMANN jetzt, nachdem inzwischen meine Arbeit mit Konstitutionsformeln erschienen, die von ihm der SPRENGER'schen nachgebildeten wieder hervor, so kann mir das nur willkommen sein, denn dem aufmerksamen Leser meiner Arbeit wird es nicht entgehen, daß sich die meinigen mit jenen nur im äußeren Bilde decken; ihre Interpretation ist eine von derjenigen KEHRMANN'S grundverschiedene:

Nach ihm (vergl. obiges Citat) sind es bei den freien komplexen Säuren die Hydroxylwasserstoffatome der Säure (Phosphor- oder Arsen-), die durch Reste der Polywolfram- oder -molybdänsäuren vertreten werden, und die basishaltenden Körper werden als Salze von in

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1505. ² *Diese Zeitschrift* **1**, 423.

³ Ich verfehle nicht, darauf aufmerksam zu machen, daß RAMMELSBURG (*Monatsber. d. Kgl. Akad. der Wissensch. zu Berlin* 1877, 586 ff.) bereits versuchte⁴ durch das Studium der Spaltungsprodukte des gelben phosphormolybdänsäuren Kalis Aufschluß über dessen Natur zu erhalten.

⁴ In derselben Arbeit (S. 436) wird mitgeteilt, daß die Phosphorluteowolframsäure KEHRMANN'S nicht, wie früher angegeben 8, sondern 9 Moleküle WO_3 enthalte! Dadurch fällt die oben wiedergegebene Konstitutionsformel und auch alles, was in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1813, über die Beziehungen beider Säuren zu einander angegeben.

vielen Fällen hypothetischen Säuren betrachtet, bei mir werden, wie aus der eingangs wiedergegebenen Stelle meiner Arbeit als Beispiel zu ersehen, „Kondensationsprodukte“ aus Säuren, Säure und sauren Salzen oder zwei Salzen durch die Formeln ausgedrückt.¹

Aber auch die Priorität dieser Auffassung macht mir Herr KEHRMANN streitig: „Die Benennung „kondensierte“ Säuren mit Bezug auf die Kieselwolframsäure finde sich in seiner Abhandlung diese Zeitschrift 1, S. 423“. Dort heißt es in der historischen Einleitung, daß MARIIGNAC die kompliziert zusammengesetzten Kieselwolframate entdeckte, „welche als Salze kondensierter, aus einen Kieselsäurerest und mehreren Wolframsäureresten gebildeten Säuren zu betrachten sind.“

Hält Herr KEHRMANN die von mir ausführlich vorgetragene Kondensationstheorie komplexer Verbindungen für wichtig genug — seine in Aussicht gestellte Besprechung derselben wird ja dies oder das Gegenteil ergeben — jetzt auf jene wenigen Worte hin, sich als den Urheber jener Theorie für die Kieselwolframate hinzustellen, so muß ich ihm auch hier die Geschichte der komplexen Säuren entgegenhalten:

Im Anschluß an seine Arbeiten über die Borwolframate vergleicht KLEIN² in einer Betrachtung über die „Konstitution der von der Wolframsäure sich ableitenden komplexen Mineralsäuren“³ die von ihm aufgefundene Reihe der Borwolframate 12WO_3 , Bo_2O_3 , $4\text{R}^2\text{O} + \text{x aq}$ mit den Silikowolframatens MARIIGNACS: 12WO_3 , SiO_2 , $4\text{R}_2\text{O} + \text{x aq}$. Beide zeigen analoges Verhalten gegen Alkalien, die im Überschuss eine Spaltung bewirken, und gegen Säuren.

Er nimmt nun die Existenz einer Parawolframsäure als möglich an⁴ und fährt fort:

¹ Das Nichterwähnen der Formeln KEHRMANNs ist auch auf den Umstand zurückzuführen, daß ich bisher bei meinen Arbeiten für jedes behandelte Spezialgebiet die betr. Litteratur desselben angeführt und auf Grund der experimentell gewonnenen Ergebnisse dann die Natur der betreffenden Verbindungen besprochen habe. KEHRMANNs Arbeiten liegen bisher auf anderen Gebieten. — Ich werde demnächst nunmehr, veranlaßt durch die Bemerkungen Herrn KEHRMANNs, meine Ansichten über die auch noch nicht experimentell von mir erforschten Verbindungen im Zusammenhang mitteilen. Auch die interessanten Ausführungen Herrn MENDELEJEFFs (dessen *Grundlagen der Chemie*, 1891, S. 970 ff.) werden dann Berücksichtigung finden.

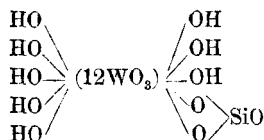
² *Bull. soc. chim.* 36, 547.

³ Von KEHRMANN gleichfalls, *diese Zeitschr.* 1, 441 citiert.

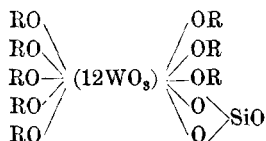
⁴ Später *ibid.* 643 glaubt KLEIN, die kolloidale Wolframsäure dafür ansprechen zu sollen.

„Dans la molécule hypothétique $5H_2O, 12WO_3 + xaq$, il paraît y avoir huit oxhydryles qui ne sont substituables que par des bases, et deux oxhydryles substituables indifféremment par des résidus basiques tels que OK ou par des résidus monoatomiques dérivés d'acides polybasiques. Quand les dix oxhydryles sont substitués par les résidus basiques, on a les paratungstates; quand deux d'entre eux sont substitués par les résidus monoatomiques d'acides on a les acides minéraux en question; quand huit oxhydryles sont substituées par des résidus basiques, et deux par des résidus monoatomiques d'acides, on a les sels de ces acides. On se trouve donc là en présence d'un phénomène semblable à celui qui se passe dans les phénols de la série aromatique, où un certain nombre d'oxhydryles peuvent être indifféremment substituées par des résidus acides ou des résidus basiques.“

Die Frage, ob diese Ansichten über die Verbindungen richtig sind — meines Erachtens sind sie es nicht — kommt hier gar nicht in Betracht. Auch die Konstitution der zehnbasischen Parawolframsäure selbst ist nicht zu erörtern. Wie dieselbe auch sein möge, stets wird, wenn man sich die obige Ansicht in einem Formelbild vergegenwärtigt, etwa, wie folgt:



und



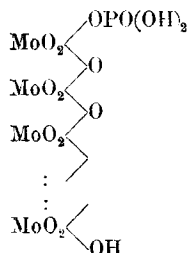
das Ergebnis ein derartiges sein, daß man bereits in ihnen Kondensationsprodukte zu erblicken hat! Dies geschah im Jahre 1881! —

Ich habe nirgends in meiner Arbeit die leiseste Andeutung davon gemacht, Urheber der Kondensationstheorie für die komplexen Säuren sein zu wollen, — auch jetzt bin ich weit entfernt davon der mehr als kurzen Notiz KEHRMANN'S gegenüber das von mir viel ausführlicher Gesagte besonders zu betonen, läßt doch die Geschichte der anorganischen Chemie in den letzten Dezennien keinen Augenblick verkennen, von wie hervorragender Bedeutung die bei der Erforschung der organischen Verbindungen gewonnenen Begriffe für

den weiteren Ausbau unserer Wissenschaft geworden sind; dies gilt auch von dem Begriff der „kondensierten“ Säuren!

Während es in ROSCOES Lehrbuch noch heisst: „Phosphorwolframsäure und Kieselwolframsäure sind „eigentümliche“ Verbindungen, findet sich bereits in der MICHAELIS'schen Bearbeitung des GRAHAM-OTTO'schen Lehrbuches¹ die Anschauung durchgeführt, dass man es in den „komplexen“ Mineralsäuren mit „Kondensations“produkten zu thun habe²:

Wie dort von kondensierten Phosphor- und Kieselsäuren gesprochen wird, sind auch die Polysäuren des Chroms und Molybdäns (S. 1083 und 1127) als Kondensationsprodukte aufgefasst. Es heisst dann bei der Besprechung der Phosphormolybdänsäuren (S. 1132): Die Konstitution dieser Säuren ist wahrscheinlich eine den kondensierten Molybdänsäuren entsprechende: Eine Reihe der zweiwertigen Gruppen MoO_2 ist durch Sauerstoff zusammengehalten und die erste dieser Gruppen mit $\text{OPO}(\text{OH})_2$, die letzte mit Hydroxyl verbunden:



Nachdem dann in höchst interessanter Weise (S. 1152) auseinandergesetzt, in welcher Weise die Polywolframsäuren und ihre Salze als Kondensationsprodukte zu betrachten seien, wird S. 1157 gesagt, dass, „ähnlich wie die Molybdänsäure, auch die Wolframsäure die Eigenschaft hat, sich mit anderen Säuren, namentlich Kieselsäure, Phosphorsäure etc., zu vereinigen.“ —

Eine konsequentere Durchführung eines bestimmten Gedankens kann man sich nicht wünschen, aber auch von anderer Seite hat es nicht an dessen Hervorhebung gefehlt: Am Schluss der FREMERY'schen Dissertation „Über Arsenwolframsäure und ihre Salze,“³ deren Fortsetzung s. Z. Herr KEHRMANN, wie er selbst mitteilt⁴ auf Anregung

¹ Band II, 2. — Erschienen 1881.

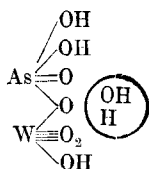
² Es soll hier von den mineralchemischen Arbeiten ganz abgesehen werden!

³ Freiburg, 1884! ⁴ *Lieb. Ann.* **245**, 51.

von Herrn CLAUS unternahm, finden sich die folgenden Anschauungen des letztgenannten Forschers wiedergegeben:

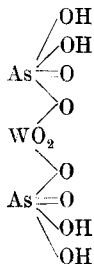
„Die Struktur der komplexen Säuren findet eine ungezwungene Erklärung, wenn man sie sich aus den einzelnen Säurehydraten durch Anhydrierung entstanden denkt, und die Bildung derselben führt sich dann auf ganz die nämlichen Vorgänge zurück, wie die der verschiedenen Polychromsäuren, Polywolframsäuren und ähnlichen Säuren.

Bei der Bildung der Arsenwolframsäure läßt sich dies Zusammen-
treten, wie folgt, denken:



Dies ist die einfachste Verbindung der Reihe. An diese können sich beliebig viele Moleküle Wolframsäure unter jedesmaligem Austritt eines Moleküls Wasser anlagern. Diese Säuren werden immer dreibasisch sein.

Eine zweite Reihe entsteht durch Zusammentreten von zwei Molekülen Arsensäure mit 1 bis x Moleküle Wolframsäure unter gleichzeitiger teilweiser Anhydrierung; als Prototyp wird die Säure



aufgeführt, die, gleichgültig, wieviel WO_3 -reste eintreten, stets vierbasisch sein würde u. s. w.“

Diese mir gerade zur Verfügung stehenden — aber, wie ich glaube, erschöpfenden — Litteraturquellen zeigen, daß weder Herrn KEHRMANN noch mir das Verdienst zukommt, die „komplexen“ Säuren zuerst als Kondensationsprodukte bezeichnet zu haben. Das, was ich für mich an meiner Arbeit in Anspruch nehme, ist, zuerst in konsequenter Weise für eine ganze Reihe bis dahin nicht in Zusammenhang gebrachter Körper, die vereinzelt ausgesprochenen

Ansichten zur Durchführung gebracht und unter Erweiterung der vorhandenen und Benutzung neu aufgestellter Gesichtspunkte sowie Heranziehung von zum Teil neu aufgefundenen Thatsachen eine Systematik der arsensäure- und molybdänsäurehaltigen Verbindungen geschaffen zu haben: Ob die ausgesprochenen Ansichten richtig sind, wird die Zukunft lehren; ohne Förderung für das in Frage kommende Gebiet werden dieselben, wie ich hoffe, nicht sein.

In erfreulicherer Übereinstimmung, als auf dem Boden der geschichtlichen Thatsachen, befinde ich mich mit Herrn KEHRMANN in anderer Beziehung:

Ich stellte am Schlusse meiner letzten Arbeit eine Abhandlung über Phosphormolybdate in Aussicht. Herr KEHRMANN teilt infolge dessen mit, daß er sich seit längerer Zeit ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftige!

Eine an mich am 30. April 1891 nach Erscheinen meiner vierten Mitteilung¹ über komplexe Säuren gerichtete Bitte, ihm die Bearbeitung der Arsen- und Phosphorwolframate, sowie der Silikowolframate zu überlassen, konnte ich Herrn KEHRMANN leider nicht erfüllen, da ich, wie ich bereits in der ersten Arbeit² mitgeteilt hatte, zum Teil in Gemeinschaft mit Schülern die Einwirkung der SiO_2 , WO_3 , MoO_3 und V_2O_5 auf die Salze anderer mehrbasischer Säuren einer Untersuchung unterzöge. Ich betonte bei dieser Gelegenheit, daß eine unabhängige Bearbeitung der betreffenden Gebiete von verschiedenen Gesichtspunkten aus — die meinigen decken sich ja nicht entfernt mit denen Herrn KEHRMANN'S — nur einen Gewinn für die Wissenschaft bringen könnte, der jedenfalls größer wäre, als „der durch die ängstlich befolgte Methode des Reservierens sich ergebende, wodurch ja jede die Wissenschaft fördernde Konkurrenz ausgeschlossen wäre.“

Beschäftigt sich Herr KEHRMANN jetzt gleichfalls mit den damals nicht „reklamierten“ Phosphormolybdaten, deren Bearbeitung von mir, wie ihm aus den Berichten und unserem Briefwechsel wohl bekannt, schon 1890 in Angriff genommen wurde, so zeigt dies, daß er sich vollständig zu meiner Auffassung bekehrt hat und meinen obigen Ausführungen völlig beipflichtet: Die beste Beantwortung meines Schreibens, welche ich mir wünschen kann!

Die von mir in Aussicht gestellte Arbeit über Phosphormolybdate behandelt die Einwirkung der Molybdänsäure auf Kalium- und Natrium-

¹ April 1891, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 1173. — ² Mai 1890, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1530.

phosphate. Sie war im Juli d. J. abgeschlossen, konnte jedoch wegen der hinausgeschobenen Promotion meines schon 1890 genannten Mitarbeiters G. WIRTZ noch nicht in dieser Zeitschrift — sie eignet sich nicht zu „vorläufigen“ Mitteilungen — veröffentlicht werden. Inzwischen ist sie am 9. Dezember als Dissertation erschienen und wird nach erfolgter Kürzung ehestens unserer Redaktion zugehen.

Als vorläufiges Ergebnis seiner Untersuchungen über dasselbe Gebiet hebt Herr KEHRMANN hervor, daß es ihm „unter später noch zu bezeichnenden Umständen“ gelungen, „eine Reihe von rotgelb gefärbten Phosphormolybdaten festzustellen, deren Säure im freien Zustande erhalten werden kann, und deren gut krystallisierende rotgelb gefärbte Kalium- und Ammoniumsälze im Gegensatze zu den entsprechenden Salzen der DEBRAYSchen Säure in Wasser leicht löslich sind. Diese Reihe entspricht jedenfalls den von PUF AHL erhaltenen gelbroten Arsenomolybdaten mit 18MoO_3 .“

Auch wir beschreiben eine Reihe derartiger Körper! Ich kann Herrn KEHRMANN versichern, daß sie in der That 18 Mol. MoO_3 enthalten, aber auch in diesem Falle wird zwischen Herrn KEHRMANN und mir kein Prioritätsstreit entbrennen: Die Geschichte der komplexen Säuren, des von uns Beiden von verschiedenen Gesichtspunkten aus bearbeiteten wichtigen Gebietes, lehrt, daß bereits vor uns beiden RUDOLF FINKENER¹ diese Klasse von Verbindungen entdeckt hat.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium, Berlin N., 20. Dezbr. 1892.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1638.