XII. *Beiträge zur Kenntniss der vanadinsauren und phosphorsauren Salze; von C. Rammelsberg.*

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin vom
11. Jan. 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

I. Die Vanadate der Alkalimetalle.

Berzelius hat bekanntlich seine Erfahrungen in diesem Gebiet auf die kurze Beschreibung zweier Arten von Salzen beschränkt, nämlich weisser Salze, welche er neutrale nannte und rother, welche er als zweifach saure bezeichnete. Allein mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, welches wir heute als AmVO_3 kennen, finden wir blos eine Wasserbestimmung bei seinem zweifach vanadinsauren Kali angeführt, sonst aber keine analytische Untersuchungen, woran ihn wohl die geringe Menge Vanadin gehindert haben mag, mit deren Hülfe er die zahlreichen Versuche in seiner classischen Arbeit über das seltene Element vor zweiundfünfzig Jahren durchzuführen gezwungen war.

Carl v. Hauer theilte in den Jahren 1856, 1859 und 1860 Versuche über die Vanadate von Ammonium und Calcium mit¹⁾, jedoch nicht nach einem bestimmten Plan, und ohne die Krystallformen zu bestimmen, welche Lücke, wenigstens bezüglich der Erdsalze, später von Grailich theilweise ausgefüllt wurde.

Roscoe, welcher den Irrthum, in den Berzelius in Hinsicht auf das Atomgewicht des Vanadins und der Sauerstoffmultipeln seiner Oxyde verfallen war, aufdeckte, hat seine Forschungen nur auf einzelne Vanadate ausgedehnt, während Carnelley die Thalliumsalze untersuchte.

Schon aus diesen Arbeiten ergab sich, dass die Vanadinsäure weit mehr als blos zwei Sättigungsstufen bildet.

Im Jahre 1875 theilte Blomstrand eine grössere Zahl von Formeln mit, welche sich für die Vanadate der Alkalien und der Erden aus einer Untersuchung von Norblad in Upsala ergeben hatten²⁾, allein diese Arbeit ist bis jetzt, wie es scheint, bei uns unbekannt geblieben. Inzwischen hatte ich selbst dieses Gebiet in Angriff genommen, unterstützt durch grössere Mengen von Vanadinsäure, welche ich

1) C. v. Hauer, Journ. f. prakt. Chem. 69. p. 385. 1856; 76. p. 156. 1859; 80. p. 324. 1860.

2) Norblad, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. p. 126. 1875.

aus südamerikanischen Erzen (Vanadinit und Descloizit) darstellen liess. Um die von mir erlangten Resultate mit denen Norblad's vergleichen zu können, hatte Prof. Blomstrand in Lund die Güte, mir das Original mitzutheilen¹⁾, und ich habe die wichtigsten Punkte in die nachfolgende Abhandlung aufgenommen.

Meine Untersuchungen beschränken sich auf die Alkalisalze. Die basischen und normalen wurden auf trockenem Wege, die sauren aus jenen durch Einwirkung von Essigsäure oder Salpetersäure dargestellt. Diese gelben, rothen oder orangefarbigten sauren Salze werden, wenn man sie durch Erhitzen entwässert, unlöslich, und eben solche unlösliche Salze erhält man, wenn man die Carbonate der Alkalien oder die normalen Vanadate mit einer bestimmten grösseren Menge Vanadinsäure schmilzt, ein Umstand, der zu weiteren Versuchen auffordert.

Zur Trennung des Vanadins vom Kalium, Natrium oder Lithium wurde die Lösung mit essigsaurem Blei und ein wenig Ammoniak gefällt, das Filtrat durch kohlensaures Ammoniak vom Blei befreit und das Alkali als Sulfat bestimmt, während der Bleiniederschlag in Salpetersäure gelöst, das Blei durch Schwefelsäure entfernt und die Vanadinsäure durch Abdampfen und schwaches Glühen erhalten wurde.

Vanadinsaures Ammoniak.

1. Normales Salz. — Von allen Vanadaten das bekannteste, da es wegen seiner Schwerlöslichkeit unter Umständen zur Vanadinbestimmung dient. Berzelius erhielt 77,59, Roscoe 77,75 Proc. V_2O_5 , während die Rechnung für $AmVO_3$ 77,82 Proc. V_2O_5 ergibt.

Norblad führt an, dass man zuweilen deutliche Krystalle erhalte, welche mit denen von KVO_3 isomorph seien, jedoch theilte er keine Messungen mit.

Auch bei grossem Ammoniaküberschuss erhält man kein basischeres Salz in fester Form.

2. Zweifach saures Salz. — Das von Hauer als solches beschriebene Salz ist, wie wir weiterhin sehen werden, siebendrittelfach saures.

Norblad, welcher zur Darstellung den von Berzelius und von Hauer eingeschlagenen Weg betrat, gibt keine Beschreibung des Salzes, nur eine Analyse, nach welcher er allerdings:

1) Norblad, Bidrag till kändedom om Vanadiums Amfidsalter. Upsala Universitets Årsskrift 1873.

Vanadin	41,81.	4V = 205,6 = 41,99
Ammonium	7,36	2Am = 36 = 7,35
Wasser	15,00	11O = 176
		4H ₂ O = 72 = 14,70
		489,6

3. Fünfhalfbach saures Salz.—Fügt man zur Lösung des normalen nur soviel Essigsäure, dass sie dauernd rothgelb gefärbt ist, so erhält man bei freiwilligem Verdunsten schöne, rothe Krystalle,

	a.	b.	c.	
Vanadin	42,56	42,66	42,87	10V = 514 = 42,81
Ammonium . . .	5,88	5,89	5,78	4Am = 72 = 6,02
				27O = 432
				10H ₂ O = 180 = 15,08
				1198.

Dieses Salz enthält nur 1 Proc. Vanadin mehr als das vorige, bei fast gleicher Wassermenge. Meine Ammoniumbestimmungen erlauben aber nicht, es für identisch mit jenem zu halten. Ueberdies werden wir die gleiche Sättigungsstufe auch bei einem Natronsalze finden.

Die Krystalle gehören dem viergliedrigen System an. Es sind Combinationen des zweiten Prismas a mit einem Quadratoktaëder o , der Endfläche c und zwei Vierflächern s und t aus der Endkantenzone von o .

$$o = a : a : c \quad s = a : \frac{1}{2}a : c \quad t = a : \frac{1}{3}a : c \quad a = a : \infty a : \infty c$$

$$c = c : \infty a : \infty a \quad a : c = 1 : 0,7595.$$

	Berechnet	Beobachtet		Berechnet	Beobachtet
o	$\begin{cases} 2A = - & - \\ 2C = 94^\circ & 6' \\ o : a = 121 & 10 \\ c = 132 & 57 \end{cases}$	$\begin{cases} *117^\circ & 40' \\ 94 & 30 \\ 121 & 30 \\ 133 & 0 \end{cases}$	s	$\begin{cases} a : a = 140^\circ & 25' \\ c = 120 & 30 \\ o = 160 & 45 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \\ 160^\circ & 45' \end{cases}$
s	$\begin{cases} 2X = 134 & 40 \\ 2Y = 115 & 14 \\ 2Z = 119 & 0 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \\ - \end{cases}$	t	$\begin{cases} 2X = 146 & 4 \\ 2Y = 131 & 14 \\ 2Z = 134 & 42 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \\ - \end{cases}$
				$\begin{cases} t : a = 151 & 8 \\ o = 150 & 2 \\ s = 169 & 17. \end{cases}$	$\begin{cases} 151 & 5 \\ 150 & 0 \end{cases}$

Die Vierkantner s und t , welche immer nur schmale Abstumpfungen der Kanten ao bilden, sind nur unvollzählig vorhanden, die Krystalle überhaupt durch Vorherrschen einer Fläche o und Zurücktreten der a unsymmetrisch ausgebildet.

4. Siebendrittelfach saures Salz. — Aus essigsaurer Lösung erhielt ich nur einmal diese Verbindung in Gestalt eines schwerlöslichen, pulverigen gelbrothen Salzes, dessen Analyse auf die Formel:

Weder Norblad noch mir ist die Darstellung eines krystallisirten wasserhaltigen Ammoniumtrivanadats gelungen.

Vanadinsaures Kali.

1. **Drittelvanadat.** — Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. V_2O_5 und 3 Mol. K_2CO_3 entsteht eine gelblich-weiße krystallinische Masse, welche durch Wasser, wie wir weiterhin sehen werden, in freie Basis und Halbvanadat zer-
setzt wird.

2. **Halbvanadat.** — Die alkalische Lösung des Drittelvanadats liefert bei starker Concentration undeutliche weiße Krystalle des Salzes. Nach den übereinstimmenden Versuchen von mir und Norblad ist es:

$$K_4V_2O_7 + 3aq.$$

	R.	N.	
Vanadin . . .	24,26	23,19 — 24,04	2V = 102,8 = 24,20
Kalium . . .	36,35	36,56	4K = 156 = 36,72
Wasser . . .	—	12,62 — 13,75	7O = 112
			3HO = 54 = 12,71
			424,8

Norblad dampfte eine Lösung von KVO_3 mit HKO stark ein, und erhielt das Salz in gut ausgebildeten, jedoch zerfließlichen, angeblich zwei- und eingliedrigen Krystallen der Combination *o*, *o'*, *a*, *b*. Messungen fehlen. Ueber Schwefelsäure verlieren sie 1 Mol., bei 100° 2 Mol. und beim Schmelzen alles Wasser.

3. **Vierfünttelvanadat.** — Setzt man der Mutterlauge des vorigen soviel Essigsäure hinzu, dass die entstehende Färbung nach längerem Erwärmen wieder verschwindet, so setzen sich beim Verdunsten weiße, kugelig gruppirte feine Krystalle ab, welche der Analyse nach:

$$K_{10}V_8O_{25} + 7aq \text{ sind.}$$

	a.	b.	
Vanadin . . .	30,97	30,95	8V = 411,2 = 30,97
Kalium . . .	29,62	29,64	10K = 390 = 29,38
			25O = 400
			7H ₂ O = 126 = 9,48
			1327,2

4. **Normales Salz.** — Durch Schmelzen gleicher Moleküle V_2O_5 und K_2CO_3 entsteht eine weiße, krystallinische Masse, deren Lösung undeutliche Krystalle von:

$$KVO_3 + 7aq \text{ gab.}$$

Vanadin . . .	19,57	V = 51,4 = 19,44
		K = 39 = 14,75
		3O = 48
		7H ₂ O = 126 = 47,66
		264,4

Norblad erhielt durch Auflösen von Vanadinsäure in Kalilauge, Neutralisiren mit Essigsäure und Eindampfen mikroskopische, farblose, linsenförmige Krystalle von KVO_3 .

	a.	b.	c.	
Vanadin . .	36,28	37,07	36,88	V = 51,4 = 37,14
Kalium . .	—	—	28,43	K = 39 = 28,18
				30 = 48
				138,4

Ausserdem beschreibt Norblad zwei Hydrate. Das eine bildete sich beim Kochen einer Lösung von Ammoniumdivanadat mit Kalilauge und erscheint in feinen, seidenglänzenden, kugelig gruppirten Nadeln, welche bei 110° ihren Wassergehalt verlieren. Die Analyse ergab $KVO_3 + aq$.

	a.	b.	
Vanadin . .	32,87	32,22	V = 51,4 = 32,86
Kalium . .	25,23	25,52	K = 39 = 24,94
Wasser . .	11,68	11,66	3O = 48
			H ₂ O = 18 = 11,51
			156,4

5. Anderthalbfach saures Salz. — Nur einmal habe ich diese Sättigungsstufe erhalten, als zu einer Lösung von KVO_3 Essigsäure gesetzt wurde. Es bildete sich ein braun-rother krystallinischer Niederschlag, welcher in reinem Wasser schwer löslich war.

Die Analyse führt zu $K_4V_6O_{17} + 2aq$.

Vanadin . . .	39,48	6V = 308,4 = 39,93
Kalium . . .	21,42	4K = 156 = 20,20
Wasser . . .	4,60	17O = 272
		2H ₂ O = 36 = 4,66
		772,4

6. Zweifach saures Salz. — Es bildet sich vorzugsweise leicht und scheidet sich in Form schöner, goldglänzender Blätter oder Schuppen ab, wenn eine warme Lösung von normalem Salz mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt wird und erkaltet. Beim Erhitzen verliert es Wasser und schmilzt zu einer rothbraunen Masse.

Auch Norblad beschreibt dieses Salz und sagt, es bilde rhombische Prismen mit den Hexaidflächen a und c , es verliere das Wasser bei 200° C. und das vorher geschmolzene sei fast unlöslich in Wasser. Es ist $K_2V_4O_{11} + 4aq$.

	R.		N.		
	a.	b.	a.	b.	
Vanadin	38,31	38,55	38,00	38,03	4V = 205,6 = 38,67
Kalium	14,35	—	16,35	—	2K = 78 = 14,67
Wasser	14,77	—	13,78	13,66	11O = 176
					4H ₂ O = 72 = 13,55
					531,6

Ein äusserlich ganz ähnliches und auf ähnliche Art dargestelltes Salz hält Norblad für ein anderes Hydrat, nämlich $2K_2V_3O_{11} + 7aq$. Er fand in demselben 38,96 V, 15,43 K und 12,06 H_2O , es dürfte indessen mit dem vorigen identisch sein.

Nach der Beschreibung, welche Berzelius von dem Divanadat gibt, möchte man gleichfalls an das Hydrat mit 4aq denken, obwohl er den Wassergehalt nur 10,42 Proc. angibt, was allerdings 3aq (10,53 berechnet) entspricht.

7. Dreifach saures Salz. — Die stark gefärbte Mutterlauge des vorigen gab beim Erhitzen eine gelbe pulverige Ausscheidung, während die Flüssigkeit sich entfärbte. Jene ist:

Dieses höchst schwer lösliche Salz wurde auch bei Norblad's Versuchen unter gleichen Erscheinungen erhalten.

	R.	N.		
		a.	b.	
Vanadin	48,45	48,02	47,57	3V = 154,2 = 48,01
Kalium	11,54	11,58	12,89	K = 39 = 12,14
				8O = 128
				321,2

Ausserdem erwähnt Norblad auch des Hydrates:

welches sich aus der sauren Flüssigkeit als krystallinisches, braunes, in Wasser unlösliches Pulver abgeschieden hatte.

	a.	b.	
Vanadin	40,51	40,84	3V = 154,2 = 41,10
Kalium	10,35	—	K = 39 = 10,39
Wasser	14,81	14,88	8O = 128
			3H ₂ O = 54 = 14,39
			375,2

Vanadinsaures Natron.

1. Drittelvanadat. — Direct dargestellt, bildet Na_3VO_4 eine weisse krystallinische Masse. Roscoe erhielt aus ihrer Lösung feine Nadeln von:

2. Halbvanadat. — Die Drittelvanadate von Kalium und Natrium verhalten sich gegen Wasser ganz gleich; sie werden in Halbvanadat und freie Basis zersetzt, wie Roscoe dies beim Natronsalz zuerst beobachtete.

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle des Halbvanadates enthalten 18 Mol. Wasser:

welche Formel bereits Roscoe aufstellte, und die auch aus meinen und Norblad's Versuchen folgt.

	R.	N.	
		a.	b.
Vanadin . . .	15,72	16,15	—
Natrium . . .	—	14,77	14,68
Wasser . . .	51,36	51,59	51,86
			2V = 102,8 = 16,30
			4Na = 92 = 14,59
			7O = 112
			18H ₂ O = 324 = 51,36
			630,8

Die Krystalle gehören dem sechsgliedrigen System an. Es sind Combinationen zweier Dihexaëder, des ersten Prismas und der Endfläche.

$$\begin{aligned} d &= a : a : \infty a : c & p &= a : a : \infty a : \infty c \\ d^2 &= a : a : \infty a : 2c & c &= c : \infty a : \infty a : \infty a \\ && a : c &= 1 : 0,962. \end{aligned}$$

	Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
d	$2A = 136^\circ 22'$	—	$c : d =$ —	$* 132^\circ 0'$
	$2C = 96 \quad 0$	$96^\circ 30'$	$d^2 = 114^\circ 22'$	$114-115^\circ$
d^2	$2A = 125 \quad 44$	—	$p : d = 138 \quad 0$	—
	$2C = 131 \quad 36$	—	$d^2 = 155 \quad 48$	156 ungef.

Sie bilden sehr dünne Tafeln nach c , an deren Rändern die übrigen Flächen erscheinen, welche etwas matt sind. Da die Krystalle an der Luft verwittern, so sind genaue Messungen nicht möglich.

Sie sind optisch einaxig und geben das Interferenzbild solcher Krystalle sehr schön.

Hiernach ist Norblad's Angabe, sie seien zwei- und eingliedrig, zu berichtigen.

3. Normales Salz. — In Ermangelung eigener Versuche bemerke ich bloß, dass NaVO₃ von Roscoe sowohl, wie von Norblad dargestellt wurde. Letzterer sättigte die Lösung des Halbvanadats mit Kohlensäure, dampfte ab und zog das Natroncarbonat durch Wasser aus, löste den Rest in heissem Wasser und erhielt durch langsames Verdampfen in der Wärme mikroskopische Krystalle. Auch aus dem Divanadat und Natronlauge stellte er das Salz dar. Er fand:

	a.	b.	
Vanadin . . .	39,19	38,94	V = 51,4 = 42,00
Natrium . . .	19,53	—	Na = 23 = 18,79
			30 = 48
			122,4

Die Vanadinbestimmungen können mithin nicht richtig sein.

Auch ein Hydrat NaVO₃ + 2aq hat Norblad beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in warzenförmig gruppierten Prismen erhalten. Nach dem Schmelzen,

wobei es ein Aufglühen wie die Säure selbst zeigt, löst es sich, obwohl langsam, in Wasser.

	a.	b.	
Vanadin . . .	32,34	32,49	V = 51,4 = 32,45
Natrium . . .	15,12	14,84	Na = 23 = 14,52
Wasser . . .	22,03	22,11	3O = 48
			2H ₂ O = 36 = 22,73
			158,4

4. Anderthalbfach saures Salz. — Fügt man zur Lösung des Halbvandates Essigsäure bis zur intensiven Färbung, so schießen beim Verdunsten schöne rothe Krystalle an, welche: $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 16\text{aq}$ sind.

	a.	b.	
Vanadin . . .	32,46	32,06	6V = 308,4 = 32,11
Natrium . . .	9,19	9,49	4Na = 92 = 9,58
			17O = 272
			16H ₂ O = 288 = 30,00
			960,4

Die Krystalle gehören dem eingliedrigen System an. Es sind eingliedrige Dodekaëde, gebildet aus den Flächen:

$$\begin{aligned} p &= a:b:\infty c & q &= b:c:\infty a & r &= a:c:\infty b \\ p' &= a:b':\infty c & q' &= b':c:\infty a & r' &= a':c:\infty b, \end{aligned}$$

zu denen sich die Endfläche $c = c:\infty a:\infty b$ und die Fläche $q'/2 = 2b':c:\infty a$ gesellen. Sie sind mitunter tafelförmig nach c , und gewöhnlich ist die Zone c, r, r' die herrschende, während p und p' nur als Abstumpfung der Ecken erscheinen.

Hr Websky hat die Güte gehabt, die Krystalle zu messen und zu berechnen, und ich füge einige eigene minder genaue Messungen hinzu.

$$a:b:c = 0,9189:1:1,025$$

$$A = 83^\circ 44' \quad \alpha = 83^\circ 52'$$

$$B = 91 \ 49 \quad \beta = 91 \ 19$$

$$C = 94 \ 41 \quad \gamma = 94 \ 31.$$

Berechnet	Beobachtet	R.
	W.	
$p:p' = 94^\circ 34'$	—	$94^\circ 10'$
$q:q' = 88 \ 24,5$	—	—
$c:q = —$	* $137^\circ 25,5'$	$137 \ 30$
$q' = —$	* $133 \ 31$	—
$q:\frac{q'}{2} = 150 \ 28$	—	—
$r:r' = 96 \ 6$	—	—
$c:r = —$	* $180 \ 57$	$180 \ 40$
$r' = —$	* $132 \ 57$	$133 \ 0$
$c:p = 93 \ 3$	$92 \ 47$	—
$p' = 84 \ 38$	$84 \ 57$	—
$p':q = 123 \ 3$	$123 \ 4$	$123 \ 20$

Berechnet	Beobachtet	
	W.	R.
$p:q' = 118^{\circ} 3'$	$118^{\circ} 13'$	$118^{\circ} 20'$
$r = 120 42$	$120 53$	$120 45$
$r' = 128 9,5$	$128 8$	—
$q:r = 116 16$	—	$116 20$
$q:r' = —$	$* 113 47,5$	—

Sie verwitern an der Luft und zerfallen zu einem helleren Pulver.

Das wasserfreie Salz ist nach dem Schmelzen braunschwarz und löst sich weder in Wasser, noch in Säure oder Ammoniak auf.

Norblad erhielt bei der Darstellung des Divanadates mehrmals Krystalle derselben Sättigungsstufe, jedoch nur 10 Mol. Wasser¹⁾ enthaltend:

	a.	b.	
Vanadin	35,70	35,81	$6\text{V} = 308,4 = 36,18$
Natrium	—	10,73	$4\text{Na} = 92 = 10,80$
Wasser	20,80	20,76	$17\text{O} = 272 = —$
			$10\text{H}_2\text{O} = 180 = 21,12$
			852,4

5. Zweifach saures Salz. — Bei meinen Versuchen hat es sich niemals gezeigt, jedoch wird es von Hauer und von Norblad beschrieben. Ersterer sagt, es sei leicht löslich und bilde grosse Krystalle, deren Form er indess nicht bestimmt hat. Schon Berzelius führt an, das zweifach vanadinsaure Natron bilde grosse orangerothe Krystalle, welche an der Luft verwitern, allein diese Angaben passen ebenso gut auf das anderthalbfach saure Salz.

Hauer's Analyse und zwei Wasserbestimmungen Norblad's, welcher den bekannten(?) Eigenschaften des Salzes nichts hinzuzufügen hat, führen zu:

	H.	N.		
		a.	b.	
Vanadin	34,63	—	—	$4\text{V} = 205,6 = 34,87$
Natrium	7,50	—	—	$2\text{Na} = 46 = 7,80$
Wasser	27,72	27,73	27,96	$11\text{O} = 176 = —$
				$9\text{H}_2\text{O} = 162 = 27,48$
				589,6

6. Fünfhalfach saures Salz. — Wird eine concentrirte warme Lösung des Halbvanadates mit einem starken Ueberschuss von Essigsäure versetzt, so bildet sich eine

1) Im schwedischen Original ist die Formel stets unrichtig, mit $9\text{H}_2\text{O}$, angegeben.

braunrothe, deutlich krystallinische Fällung eines in Wasser kaum löslichen Salzes $2\text{Na}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27} + 7\text{aq.}$

Vanadin . . .	46,73	10V = 514 =	46,68
Natrium . . .	8,17	4Na = 92 =	8,35
Wasser . . .	5,75	27O = 432 =	—
		3,5H ₂ O = 65 =	5,72
			1101

7. Achtdrittelfach saures Salz. — Ich selbst habe kein saureres Natronsalz darzustellen vermocht als das vorige. Norblad beschreibt als Trivanadat mit 4,5 Mol. Wasser ein in jeder Hinsicht ähnliches; allein seine Analysen thun dar, dass darin Na:V nicht = 1:3, sondern = 1:2²/₃ ist. Es entspricht ihnen die Formel:

	a.	b.	
Vanadin . . .	39,88	39,42	16V = 822,4 = 39,53
Natrium . . .	6,63	6,70	6Na = 138 = 6,63
Wasser . . .	—	20,47	43O = 688 = —
			24H ₂ O = 432 = 20,77
			2080,4

Vanadinsaures Lithion.

Berzelius sagt, er habe zwei leichtlösliche Salze erhalten, das neutrale, welches farblos sei und in strahligen Krystallgruppen anschiesse, und das zweifach saure, welches grosse orangerothe, an der Luft verwitternde Krystalle bilde. Die Zusammensetzung dieser Salze scheint Berzelius nicht untersucht zu haben.

Ich werde nun die Lithionvanadate beschreiben, welche ich erhalten habe, und bemerke zunächst, dass die Darstellung der basischeren durch Schmelzen von Vanadinsäure mit kohlensaurem Lithion besser geschieht, wenn man statt dieses das salpetersaure Salz verwendet.

1. Drittel vanadinsaures Lithion. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Vanadinsäure mit 3 Mol. Lithioncarbonat tritt auch in der Glühhitze keine Schmelzung ein. Das gelbe Pulver ist in Wasser unlöslich. (1.)

Auch beim Schmelzen der Säure mit weniger als 6 Mol. Lithionnitrat bildet sich eine gewisse Menge dieses basischsten Salzes, welches beim Auskochen mit Wasser ungelöst bleibt. (2.)

Zur Analyse wurden die Proben in verdünnter Salpetersäure gelöst.

	1.	2.	Li_3VO_4
Vanadin . . .	37,81	37,63	V = 51,4 = 37,61
Lithium . . .	15,10	15,01	3Li = 21,0 = 15,39
Wasser . . .	0,50	0,97	4O = 64,0
			136,4

2. Halbvandinsäures Lithion. — Die Schmelze von 1 Mol. Vandinsäure und 4 Mol. Lithionnitrat liefert eine Lösung, aus welcher sich nach freiwilligem Verdunsten bis zum anfangenden Dickflüssigwerden weisse Krystallmassen von undeutlicher Form abscheiden. 1,569 gaben 0,893 V_2O_5 und 1,174 Li_2SO_4 . Hieraus folgt:

Vanadin	32,04	2V = 102,8 = 32,66
Lithium	9,52	4Li = 28,0 = 8,90
		7O = 112
		4H ₂ O = 72 = 22,87
		314,8

3. Zweidrittel vandinsäures Lithion. — Aus der Lösung des Drittelvanadates in möglichst wenig Salpetersäure erhielt ich weisse feinstrahlige Krystallgruppen, welche sich in Wasser nicht ganz leicht lösen.

Die Analysen beziehen sich auf Proben von verschiedener Darstellung und führen zu:

	1.	2.	
Vanadin	28,63	27,84	4V = 204,8 = 23,26
Lithium	5,69	5,82	6Li = 42 = 5,80
			13O = 208
			15H ₂ O = 270 = 37,25
			724,8

4. Einfach vandinsäures Lithion. — Die Schmelze von 1 Mol. Säure und 1 Mol. Lithioncarbonat löst sich in Wasser und liefert im Exsiccator eine gelblichweisse krystallinische Salzmasse. In Wasser ziemlich leicht löslich.

a) 2,68 verloren beim Erhitzen 0,716 und schmolzen zu weisser krystallinischer Masse.

b) 1,399 lieferten 0,895 V_2O_5 und 0,606 Li_2SO_4 .

Hiernach ist das Salz:

Vanadin	36,00	V = 51,4 = 36,10
Lithium	5,51	Li = 7 = 4,92
Wasser	26,72	3O = 48
		2H ₂ O = 36 = 25,28
		142,4

5. Sechsfünftel vandinsäures Lithion. — Eine mit wenig Essigsäure versetzte rothe Lösung des vorigen lieferte erst bei sehr starker Concentration durchsichtige rothe Krystalle, welche sich, weil sie rasch verwitterten, nicht genauer bestimmen liessen. Dieses Salz ist sehr leicht löslich. 2,89 gaben 1,785 V_2O_5 und 0,892 Li_2SO_4 . Hiernach ist es:

Vanadin	34,73	12V =	616,8 = 34,52
Lithium	3,93	10Li =	70 = 3,92
		35O =	560
		30H ₂ O =	540
			1786,8

6. Vierdrittel vanadinsaures Lithion. — Aus Lösungen von normalem und Drittelvanadat in verdünnter Essigsäure wurden kleine rothe durchsichtige Krystalle eines ziemlich leichtlöslichen Salzes erhalten, welches der Analyse zufolge:

ist. Denn 1,616 gaben 1,136 V₂O₅ und 0,524 Li₂SO₄

Vanadin	39,53	8V =	411,2 = 39,65
Lithium	4,12	6Li =	42 = 4,05
		23O =	368
		12H ₂ O =	216 = 20,82
			1037,2

Die Form der Krystalle ist wegen ihrer geringen Grösse, und weil sie vielfach miteinander verwachsen sind, schwer zu bestimmen. Sie scheinen dem eingliedrigen System anzugehören und bilden ein vollständiges Dodekaid mit den Hexaflächen a .

$$\begin{array}{lll} p = a : b : \infty c & q = b : c : \infty a & r = a : c : \infty b \\ p' = a : b' : \infty c & q' = b' : c : \infty a & r' = a' : c : \infty b. \end{array}$$

Nach p , a , p' sind sie prismatisch verlängert. Approximative Messungen ergaben:

$p : p' = 130^\circ 30'$	$r : r' = 131^\circ 40'$	$p : r = 105^\circ 0'$
$a = 107 30$	$p : q = 128 6$	$q : r = 130 0$
$p' : a = 121 50$	$p : q' = 121 30$	$q' : r = 132 0$
$a : r = 123 30$	$p' : q = 131 40$	$q : a = 99 45$
$r' = 105 15$		

7. Anderthalbfach vanadinsaures Lithion. — Der farblosen Lösung von normalem Vanadat wurde etwas Salpetersäure hinzugefügt; die rothe Flüssigkeit gab beim Verdunsten das Salz in rothen Krystallen. Es ist: $\text{Li}_4\text{V}_5\text{O}_{17} + 15 \text{ aq.}$

Aus 1,988 wurden 1,258 V₂O₅ und 0,477 Li₂SO₄ erhalten.

Vanadin	35,58	6V =	308,4 = 35,11
Lithium	3,05	4Li =	28 = 3,19
		17O =	272
		15H ₂ O =	270
			878,4

Die Krystalle erscheinen als Prismen p , deren scharfe Kante durch a abgestumpft ist. Die Flächen der Endigung, meist schlecht ausgebildet, sind eine herrschende schiefe Endfläche c , eine sehr kleine hintere r' und zwei schmale Ab-

stumpfungen der scharfen Kanten *p.c.* Da die Flächen ihren Glanz sehr bald einbüßen, lassen sich die Winkel nur annähernd messen. Danach scheinen die Krystalle eingliedrig zu sein.

Beobachtet	Beobachtet	Beobachtet
$p:p' = 80^\circ$	$a:c = 107^\circ$	$c:o' = 131^\circ$
$a = 130$	$r' = 120^{3/4}$	$o:p' = 135$
$c:p = 119$	$c:r' = 134$	$o':p = 110^{1/2}$.
$p' = 94$	$c:o = 129$	

Bei einem gleichen Versuch wurden kleine rothe Krystalle gewonnen, dasselbe Salz, jedoch mit nur 11 Mol. Wasser:

Vanadin	37,76	6V = 308,4 = 38,24
Lithium	3,66	4Li = 28 = 3,47
		17O = 272
		11H ₂ O = 198
		806,4

Ferner ist hervorzuheben, dass sich aus einer essigsauren Lösung des normalen Salzes ein braunrothes Salz absetzte, welches nur 3 Mol. Wasser enthielt.

	0,662 = 0,545 V ₂ O ₅ und 0,230 Li ₂ SO ₄	
Vanadin	46,30	6V = 308,4 = 46,56
Lithium	4,42	4Li = 28 = 4,23
		17O = 272
		3H ₂ O = 54 = 8,15
		662,4

Bei 100° verliert das Salz 1 Mol. Wasser = 2,71 (gefunden 2,87) Proc.

8. Fünfdrittelfach vanadinsaures Lithion. — Beim Erhitzen der Mutterlauge von Li₃V₅O₂₃ + 12 aq auf dem Wasserbade schied sich ein körniges orangerotes Salz in reichlicher Menge ab, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und sich als Li₃V₅O₁₄ + 7 aq zu erkennen gab.

	1,375 = 1,007 V ₂ O ₅ und 0,354 Li ₂ SO ₄	
Vanadin	41,19	5V = 257 = 40,92
Lithium	3,28	3Li = 21 = 3,34
		14O = 224
		7H ₂ O = 126 = 20,07
		628

Als zweifach saures Salz, dessen Darstellung mir nie gelang, beschreibt Norblad ein aus essigsaurer Lösung beim Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz erhaltenes orangerotes Krystallpulver, welches beim Umkrystallisiren grössere Krystalle bildet, über deren Form er jedoch nichts mittheilt. Sie verwittern schnell. Dies ist jedoch keinesweges ein Divanadat, sondern das von mir beschriebene Fünfdrittelfach vanadat mit 12 Mol. Wasser: Li₃V₅O₁₄ + 12 aq.

	a.	b.	
Vanadin . . .	36,36	36,29	5V = 257 = 35,80
Lithium . . .	2,90	3,06	3Li = 21 = 2,92
Wasser . . .	29,12	29,11	14O = 224
			12H ₂ O = 216 = 30,08
			718

Kaum eine andere Säure bietet so zahlreiche Sättigungsstufen in ihren Salzen dar, wie die Vanadinsäure, denn es sind deren nicht weniger als achtzehn bekannt, obwohl einige wenige noch zweifelhaft sein dürften. In dieser Hinsicht steht sie der Molybdänsäure und der Wolframsäure nahe. Wenn die von Hauer und Gerland beschriebenen Körper nicht ein Hydrat des Anhydrids, $V_2O_5 + H_2O$, sondern wirklich Vanadinsäure sind, so ist dieselbe, HVO_3 , entsprechend der Metaphosphorsäure.

Allein mit den Phosphaten lassen sich die Vanadate direct nicht vergleichen, wenngleich die $R'_3P_2O_8$ und die $R''_3V_2O_8$, gleichwie die $R''_4V_2O_9$ und die $R'_4P_2O_9$ isomorph sind. Denn es fehlt das Analogon der Phosphorsäure, und die Salze R'_3VO_4 von Kalium und Natrium zersetzen sich durch Wasser nicht in freie Basis und HR'_2VO_4 , sondern es resultirt ein minder basisches Salz, welches kein chemisch gebundenes Wasser enthält und also nicht einem Phosphat, sondern einem Pyrophosphat analog zusammengesetzt ist. Ferner ist die grosse Zahl saurer Vanadate charakteristisch für die Säure und entfernt sie weit von der Phosphorsäure.

Um eine bestimmte Nomenclatur zu ermöglichen, ist in der vorliegenden Arbeit die Sättigungsstufe $R'VO_3 = R''V_2O_6$ als die normale oder einfache bezeichnet worden.

Als selbständig glaube ich bloß folgende Sättigungsstufen betrachten zu dürfen:

Basische	$R'_8V_2O_9 = R''_4V_2O_9$	= Viertel-V.
	$R'_3VO_4 = R''_3V_2O_6$	= Drittel-V.
	$R'_4V_2O_7 = R''_2V_2O_7$	= Halb-V.
	$R'VO_3 = R''V_2O_6$	= Normale V.
Saure	$R'_2V_4O_{11} = R''V_4O_{11}$	= Zweifach-V.
	$R'_3V_3O_8 = R''V_3O_{16}$	= Dreifach-V.

Alle übrigen sauren Salze erscheinen dann als Verbindungen theils von normalen und zweifach sauren, theils als solche von zweifach und dreifach sauren, gleichwie dies für abnorm zusammengesetzte Molybdate, Wolframate, Silicate u. s. w. angenommen werden kann.

II. Ueber vanadinsaures Vanadinoxid.

Bekanntlich hat Berzelius schon Verbindungen gleichen Namens beschrieben, welche jedoch noch nicht näher untersucht sind.

Beim Glühen einer schwarzen oxydhaltigen Vanadinsäure mit kohlensaurem Lithion blieb beim Lösen in Wasser ein schwarzer Rückstand, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, der nur eine Spur Lithium enthielt.

Die Substanz löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder in Salpetersäure mit blaugrüner Farbe und die Lösung gibt mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag und ein farbloses Filtrat.

0,687 gaben 0,711 $V_2O_5 = 103,5$ Proc. = 58,20 V.

0,57 in schwefelsaurer Lösung ergaben mit übermangansaurem Kali 0,0244 O = 4,28 Proc.

Mithin ist die Verbindung:

	$V_4O_9 = V_2O_5 + 2VO_3$	
Vanadin . . .	58,20	4V = 205,6 = 58,81
Sauerstoff. . .	41,32	9O = 144 = 41,19
	99,52	349,6 100

III. Ueber die Pyrophosphate des Natrons.

I. Normales. In Betreff dieses wohlbekannten Salzes, $Na_4P_2O_7 + 10 aq$, sei nur bemerkt, dass seine Krystalle mitunter ein früher nicht beobachtetes vorderes Augitpaar $a:b:\frac{1}{2}c$ aufweisen, und dass sie theils nach c und dem Flächenpaar q , theils nach der Verticalzone oder den Flächen c , r , r' prismatisch sind, letzteres namentlich dann, wenn sie aus Mutterlaugen des folgenden, die freie Essigsäure enthalten, anschiessen.

II. Saures. Graham zeigte, dass saures phosphorsaures Natron, H_2NaPO_4 , durch passendes Erhitzen sich in das Pyrophosphat $H_2Na_2P_2O_7$ verwandelt. Er führt dann nur noch an, es sei sehr löslich und reagire sauer.

In seiner Abhandlung über die pyrophosphorsaurigen Salze¹⁾ beschreibt Schwarzenberg die Darstellung dieses Salzes durch Auflösen des normalen in Essigsäure und Zusatz von Alkohol. Der krystallinische Niederschlag ist nach ihm $H_2Na_2P_2O_7$:

	Berechnet	Gefunden
2Na = 46	= 20,72	20,40
2P = 62	= 27,93	27,57
2H = 2	= 8,11 H_2O	8,43
7O = 112		
	222	

Ich versetzte die Lösung von normalem Pyrophosphat in der Wärme mit Essigsäure und erhielt dadurch das Salz beim Abkühlen in sehr ausgezeichneten Krystallen. Seine Zusammensetzung ergeben folgende Analysen:

1) Schwarzenberg, Lieb. Ann. 65. p. 133. 1848.

1. 2,134 verloren beim Glühen 0,804 Wasser.
2. 2,442 verloren 0,92. Der Rest, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, lieferte 1,684 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
3. 2,925 verloren 1,117 und gaben 2,0 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Gefunden		
	1.	2.	3.
Phosphor	—	19,22	19,09
Wasser	37,68	37,67	38,19

Es ist mithin ein Hydrat mit 6 Mol. Wasser:

$$\begin{aligned} & \text{H}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{aq.} \\ & 2\text{Na} = 46 = 13,94 \\ & 2\text{P} = 62 = 18,80 \\ & 7\text{O} = 112 \\ & 2\text{H} = 2 = 5,46\text{H}_2\text{O} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 38,18 \\ & 6\text{aq} = 108 = 32,72\text{ aq} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\ & \hline & 330 \end{aligned}$$

Die Krystalle verwittern an der Luft sehr bald. Ueber Schwefelsäure verlieren sie sämmtliches Krystallwasser, denn eine Probe hatte hierbei 31,66 Proc. verloren und gab dann beim Schmelzen noch 6,37 ab. Das Metaphosphat bildet ein klares Glas (Hexametaphosphat).

Die Krystalle, oft von ziemlicher Grösse, farblos und durchsichtig, gehören dem zweigliedrigen System an und sind Combinationen von:

$o = a : b : c$		$q = b : c : \infty a$	$c = c : \infty a : \infty b$	
$\frac{o}{3} = a : b : \frac{1}{3}c$		$b = b : \infty a : \infty c$	$a : b : c = 0,492 : 1 : 1,647$	
	Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
$o \left\{ \begin{array}{l} 2A = \\ 2B = \\ 2C = \end{array} \right.$		$*129^{\circ} 30'$	$q : c = 121^{\circ} 16'$	$121^{\circ} 25'$
	$59^{\circ} 50'$	59 23	$o : b = 115 \quad 15$	115 15
		$*150 \quad 0$	$c = 105 \quad 0$	105 0
$\frac{o}{3} \left\{ \begin{array}{l} 2A = \\ 2B = \\ 2C = \end{array} \right.$	$139 \quad 46$	139 30	$q = 119 \quad 55$	120 0
	$91 \quad 16$		$\frac{o}{3} : b = 110 \quad 7$	
	$102 \quad 24$		$c = 128 \quad 48$	128 35
$q : q =$	62 32	62 35	$o = 156 \quad 12$	156 15
$b =$	148 44	147 30		

Spaltbar vollkommen nach c . Die Flächen o , q , c sind die herrschenden.

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle beginnt sehr bald die Ausscheidung eines fein-krystallinischen Salzes, bald in grösserer, bald in geringerer Menge, welches sich als ein Doppelsalz von normalem und saurem Pyrophosphat zu erkennen gibt. Unter Umständen (bei geringerem Gehalt der Flüssigkeit an Essigsäure) beobachtet man es auch vor der Bildung des krystallisirten Hydrates.

1. 1,762 verloren beim Glühen 0,289 und hinterliessen einen geschmolzenen weissen Rückstand.

2. 2,806 verloren 0,456 und gaben 2,219 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

3. 1,82, welche zuvor im Wasserbade kurze Zeit getrocknet worden, verloren 0,27 und gaben 1,43 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	1.	2.	3.
Phosphor		22,09	21,95
Wasser	16,40	16,25	14,83

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung:

$$6\text{Na} = 138 = 24,64$$

$$4\text{P} = 124 = 22,14$$

$$13\text{O} = 208$$

$$3\text{H}_2\text{O} = 90 = 16,08$$

$$\hline 560$$

Nr. 3 hatte etwas Wasser verloren, und in der That bleiben nach längerem Trocknen bei 100° nur 2 aq im Salze, denn 1,883 einer derartigen Probe verloren beim Glühen 0,218 und gaben 1,56 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet Gefunden

$$6\text{Na} = 138 = 26,34$$

$$4\text{P} = 124 = 23,66 \quad 22,96$$

$$13\text{O} = 208$$

$$3\text{H}_2\text{O} = 54 = 10,30 \quad 11,58$$

$$\hline 524$$

Eine andere Probe gab 10,66 und 11,04 Wasser.

Das Salz verliert das Krystallwasser bei 200° — 250° .

Beim Lösen wird es theilweise in beide Salze zersetzt, denn die kleinen prismatischen Krystalle, welche später anschliessen, sind das normale Pyrophosphat, scheinen aber nur 8 Mol. Wasser zu enthalten.

Gefunden	Berechnet
—	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 8\text{aq}$
Na	22,44
P 15,67	15,12
H_2O 35,70	35,12

Doch waren sie vielleicht etwas verwittert, da eine andere Probe 14,52 Phosphor und 40,0 Wasser, also 10 aq ergeben hat.

Einmal bildete sich nach diesem Doppelsalze eine ihm sehr ähnliche krystallinische Abscheidung des von Schwarzenberg beschriebenen wasserfreien sauren Pyrophosphates, denn die Analyse gab 26,45 Phosphor und 9,51 Wasser.

Nach Abscheidung der beschriebenen Salze krystallisirt aus den Mutterlaugen immer noch unverändertes normales Pyrophosphat, jedoch in feinen Prismen, welche vorherrschend

von der Verticalzone der gewöhnlichen Form gebildet werden. Nr. 1 ist eine Analyse derselben, Nr. 2 eine solche von den gewöhnlichen Krystallen des Salzes.

1	2	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10 \text{ aq}$
Na	—	20,63
P 14,03	—	13,90
H ₂ O 41,67	40,36	40,36

Die letzten undeutlichen Krystallanschlüsse aus der essigsauren Mutterlauge enthalten phosphorsaures Natron, da sie Silbersalze gelb fällen.

Pyrophosphorsaures Ammoniaknatron.

Schwarzenberg erhielt durch Neutralisiren der Lösung des sauren Pyrophosphates mit Ammoniak Krystalle von:

Ich habe ihre Form näher untersucht. Sie gehören dem zwei- und eingliedrigen System an und stellen Combinationen von:

$$\begin{aligned} p &= a:b:\infty c & r' &= a':c:\infty b & a:b:c &= 1,8606:1:1,2635 \\ r &= a:c:\infty b & a &= a:\infty b:\infty c & o &= 81^\circ 51' \quad \text{dar.} \end{aligned}$$

Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
$p:p = 57^\circ 0'$	$57^\circ 0'$	$a:r' = 129^\circ 40'$	$129^\circ 50'$
$a =$	* 118 30	$p:r' = 107 44$	107 40
$r:r' =$	* 111 50	$r' = 103 10$	104 — ungef.
$a:r =$	* 118 30		

Sie sind prismatisch nach der Verticalzone, und mit r oder r' aufgewachsen. An der Luft verwittern sie allmählich.

IV. Ueber Lithionpyrophosphate.

Versetzt man eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron mit Chlorlithium, so entsteht nach Nahnsen und Cuno¹⁾ bei Vorherrschen des Lithionsalzes ein Niederschlag, welcher ein Gemisch der Pyrophosphate beider Metalle ist, und in welchem ihr gegenseitiges Verhältniss sehr variirt.

Mithin ist das Verhalten hier ganz ebenso wie bei Anwendung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und Zusatz von Aetznatron oder kohlen-saurem Natron. Die Niederschläge sind als isomorphe Mischungen zu betrachten.

Merling fand später²⁾, dass durch Auflösen einer solchen Pyrophosphatmischung in Essigsäure und Zusatz von Alkohol ein voluminöser Niederschlag entsteht, welcher frei von Natron und reines Lithionpyrophosphat:

ist. Dies ist richtig, wie folgende eigene Analysen darthun:

1) Cuno, Lieb. Ann. 182. p. 165. 1880.

2) Merling, Zeitschr. f. anal. Chem. 18. p. 563. 1880.

	M.	Rg.	Rg.	Berechnet
Lithium	11,88	—	—	11,77
Phosphor	26,23	26,20	26,00	26,05
Wasser	14,55	13,31	13,94	15,13

Das Salz, ein krystallinisches Pulver bildend, verliert das Wasser bei 200° und schmilzt im Glühen zu einer weissen, undurchsichtigen Masse.

Dagegen liefert die Lösung des pyrophosphorsauren Natronlithions (aus 1 Mol. Natronsalz und 6 Mol. essigsäuren Lithions gefällt) in Essigsäure beim Verdunsten krystallinische Producte, welche natronhaltig sind.

	Anschuss				Berechnet		
	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Lithium	11,18	7,82	9,59	Lithium	10,90	7,70	9,62
Natrium	2,23	4,82	7,18	Natrium	2,24	5,05	7,90
Phosphor	25,49	20,24	26,83	Phosphor	25,64	20,49	26,63
Wasser	14,41	30,00	8,97	Wasser	14,71	29,72	8,73
I. = $R_4P_2O_7 + 2 aq$ Na: 16Li							
II. = $R_4P_2O_7 + 5 aq$ Na: 5Li							
III. = $R_4P_2O_3 + aq$ Na: 4Li							

Die Darstellung eines sauren Pyrophosphates $H_2Li_2P_2O_7$ aus dem Monophosphat H_2LiPO_4 ist mir nicht gelungen. Wenn letzteres durch Erhitzen sich in jenes verwandelt, muss es 8,65 Proc. verlieren. Ein solcher Verlust tritt bei 210° ein.

Als der Rest mit Wasser behandelt wurde, blieb ein kleiner Theil ungelöst, aber dies ergab sich als $Li_4P_2O_7$, denn die Analyse gab gegen 13,6 Li 30,9 P, d. h. 2 Li: P.

Die Lösung, welche sauer reagirte, bildete zuletzt einen dicken Syrup, der beim Verdünnen und Erhitzen ein Salz abschied, welches im wesentlichen $H_2Li_2P_2O_7 + aq$ zu sein scheint, wie eine Analyse ergab, aber mit Silbersalzen einen gelblichweissen Niederschlag lieferte, mithin nicht rein war.

V. Saures Thalliumphosphat und Thalliumpyrophosphate.

Auf Lamy's Angabe vertrauend, das Salz H_2TlPO_4 verwandle sich bei 240° in ein amorphes saures Pyrophosphat, erhielt ich über 30 g längere Zeit in einer Temperatur von 250° und beobachtete einen Gewichtsverlust von 2,85 Proc. Da es, um $H_2Tl_2P_2O_7$ zu werden, 3 Proc. verlieren muss, wurde die geschmolzene weisse Masse gelöst und lieferte kleine glänzende Krystalle, welche jedoch Silberlösung gelb fällten und 68,1 Tl, 11,4 P und 5,6 H_2O gaben, also das unveränderte Phosphat waren.

Die Krystalle erlaubten jedoch Messungen, welche ihre Identität mit den von Des Cloizeaux bestimmten¹⁾ erweisen.

1) Siehe mein Handb. d. kryst. phys. Chem. 1. p. 1519.

Ich fand:

(Seitenk.)	$o : o' = 150^\circ 45'$	$a : 2r' = 131^\circ 0'$	$o : a = 105^\circ 40'$
	$a : c = 92 \quad 0$	$c : 2r = 138 \quad 30$	$o' : a = 103 \quad 30$
	$2r = 133 \quad 35$	$2r' = 137 \quad 0$	$c = 123 \quad 30$

Dies ist eine Bestätigung meiner früheren Angaben.¹⁾

Pyrophosphate des Thalliums.

I. Normales $Tl_4P_2O_7$. Wird eine Lösung des folgenden mit einer solchen von Thalliumcarbonat versetzt und die Flüssigkeit im Exsiccator verdunstet, so schiessen feine durchsichtige Nadeln an, welche die von Des Cloizeaux beschriebene Form zeigen, obwohl die Endigung selten gut ausgebildet ist.

Beobachtet $p : p = 74^\circ 40'$, $p : a = 126^\circ 40'$, $a : o' = 141-142^\circ$.

Der Glühverlust betrug nur 1,04 Proc.

Von einer Zersetzung durch Wasser, welche Lamy angibt, habe ich nichts beobachtet. Die Angaben dieses Chemikers über die Eigenschaften des Salzes sind theilweise deshalb ganz falsch, weil er es aus seinem angeblichen HTl_2PO_4 darstellte, welches, wie ich früher nachwies, ein Doppelsalz aus diesem und H_2TiPO_4 war.

Das zwei- und eingliedrige Hydrat mit 2 aq habe ich nicht erhalten.

II. Saures $H_3Tl_2P_2O_7$. Beim anhaltenden Erhitzen von saurem oder Monothalliumphosphat (H_2TiPO_4) auf 275° betrug der Wasserverlust 3,62 Proc. Die Lösung erstarrte bei freiwilligem Verdunsten zu einer krystallinischen Masse, welche leicht löslich ist, und deren Lösung Silbersalz weiss fällt.

1,597 verloren beim Glühen 0,085 und waren zu einem weissen Metaphosphat geschmolzen.

3,503 gaben 2,934 Tl_2SO_4 und 1,19 $Mg_2P_2O_7$.

Das Salz ist mithin: $H_3Tl_2P_2O_7 + aq$.

	Berechnet	Gefunden
Thallium	67,77	67,80
Phosphor	10,30	9,49
Wasser	5,98	5,32

Lamy sagt, durch passendes Erhitzen von H_2TiPO_4 und Aufkochen erhalte man undeutliche prismatische, leicht lösliche Krystalle von $H_3Tl_2P_2O_7$, die beim Erhitzen 2,85 Proc. verloren. Die Rechnung gibt 3,08 Proc. für das wasserfreie Salz. Ein solches hat sich bei meinen Versuchen nicht gebildet.

1) Rammelsberg, Sitzgsb. d. Acad. 1882. p. 283.