

# Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

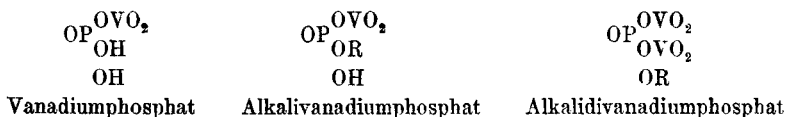
## VII. Mitteilung.

Die sogenannten Phosphorvanadinsäuren und ihre Salze.  
Teil II. Die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und  
Vanadaten des Natriums und Kaliums.

(Nach Versuchen von KARL MICHAELIS.)

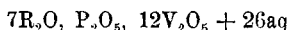
In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß entgegen den bisherigen Angaben nur eine sogenannte Phosphorvanadinsäure  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $2H_2O + 9aq$  existiert, und daß die alkalihaltenden Verbindungen die Zusammensetzung  $R_2O$ ,  $V_2O_5$ ,  $P_2O_5 + xaq$  oder  $R_2O$ ,  $2V_2O_5$ ,  $P_2O_5 + yaq$  ( $R = K$  oder  $NH_4$ ) haben.

Sämtliche Körper wurden als Salze der Phosphorsäure, in denen auch die Vanadinsäure als Basis fungiert, also als



betrachtet. Sie entstehen aus Phosphorsäure und Vanadinsäure, bzw. aus Phosphaten und letzterer oder aus Vanadaten und ersterer, ferner aus Phosphaten, gemischt mit Vanadaten bei Gegenwart geringer Menge freier Säuren, sind gelb und undeutlich krystallinisch und lösen sich schwierig in wenig Wasser mit gelber Farbe, um durch mehr Wasser zersetzt zu werden, wobei, besonders beim Erwärmen, die Farbe der Lösung durch Orange in Braunrot übergeht.

Im Gegensatz zu diesen sogenannten „Luteoverbindungen“ sind die „Purpureoverbindungen“ von der Zusammensetzung

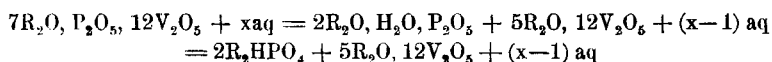


( $R = K$  oder  $NH_4$ ) tief dunkelrot gefärbt und aus Wasser umkrystallisierbar. Sie entstehen gleichfalls aus Phosphaten und Vanadinsäure

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1530.

oder aus Vanadaten und Phosphorsäure, wenn höhere Temperaturen vermieden und konzentrierte Lösungen verwendet werden.

Eine entsprechend zusammengesetzte alkalifreie Verbindung existiert nicht: Sie wurden daher als Doppelsalze



betrachtet. —

Die bei der Bearbeitung anderer sogenannter komplexen Verbindungen gemachten Erfahrungen, besonders die Erkenntnis, daß in verschiedenen Fällen durch Einwirkung der Salze zweier verschiedenen Säuren aufeinander direkt dieselben Körper entstehen, wie durch Einwirkung der einen Säure auf das Salz der anderen, ließen es wünschenswert erscheinen, das bisher nicht untersuchte Verhalten von Phosphaten zu Vanadaten zu studieren, einmal, um festzustellen, ob hierbei gleichfalls Körper, die beide Säuren enthalten entstehen, sodann aus folgendem Grunde:

Nach Feststellung der wahren Zusammensetzung der Vanadinsäure bezeichnete Roscoe<sup>1</sup> die Salze  $\text{R}_3\text{VO}_4$  oder  $3\text{R}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$  als den Orthophosphaten entsprechende Verbindungen, diejenigen von der Zusammensetzung  $\text{R}_4\text{V}_2\text{O}_7$  oder  $2\text{R}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$  als den Pyrophosphaten, und schließlich die Körper  $\text{RVO}_3$  oder  $\text{R}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$  als den Metaphosphaten entsprechend und führte auch für sie die Namen „Ortho“- , „Pyro“- und „Meta“-Vanadate ein.

Rammelsberg wies darauf hin,<sup>2</sup> daß dieser Vergleich kein glücklicher sei: Trotz der Isomorphie der natürlich vorkommenden Verbindungen  $\text{R}_3\text{P}_2\text{O}_8$  und  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , bzw.  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_4\text{P}_2\text{O}_9$  und  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_4\text{V}_2\text{O}_9$  seien zahlreiche charakteristische Unterschiede beider Säuren vorhanden! Ein der Phosphorsäure entsprechendes Hydrat der Vanadinsäure sei unbekannt, und weiter<sup>3</sup> heißt es: „Das Trinatriumphosphat  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zersetzt sich leicht in Dinatriumphosphat und Basis, aus denen es auch entsteht. Auch die Drittelveanadate von Kalium und Natrium,  $\overset{\text{I}}{\text{R}}_3\text{VO}_4$ , werden von Wasser zersetzt. Allein der Vorgang ist in beiden Fällen ein sehr verschiedener: Während aus dem Phosphat  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$  entsteht, liefert das Vanadat ein minder basisches Salz

<sup>1</sup> *Lieb. Ann. Suppl.* 6, 81; 8, 101.

<sup>2</sup> Beiträge zur Kenntnis der vanadinsäuren und phosphorsäuren Salze. *Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.* 1883, 18.

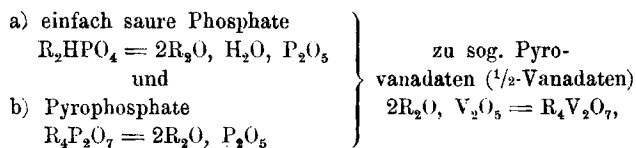
<sup>3</sup> *Gesammelte Chem. Abhandlgn* (Berlin 1888.) S. 242.

$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ , welches nicht  $\text{HNa}_2\text{VO}_4$ , also dem Pyrophosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  analog zusammengesetzt ist. Auch die normalen Vanadate lassen sich nicht mit den Metaphosphaten vergleichen: Aus  $4\text{NaHO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  entsteht  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ , während aus  $4\text{NaHO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  nicht das Pyrophosphat, sondern  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$  entsteht. Die den Phosphaten entsprechenden Drittelvanadate  $\overset{\text{I}}{\text{R}}_3\text{VO}_4 = \overset{\text{II}}{\text{R}}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , und die den Pyrophosphaten entsprechenden Halbvanadate  $\overset{\text{I}}{\text{R}}_4\text{V}_2\text{O}_7 = \overset{\text{II}}{\text{R}}_2\text{V}_2\text{O}_7$  enthalten keinen Wasserstoff und es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs in ihnen und den normalen Vanadaten  $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{VO}_3 = \overset{\text{II}}{\text{R}}\text{V}_2\text{O}_6$  Modifikationen der Säure enthalten seien. Die Vanadinsäure unterscheidet sich ferner dadurch von der Phosphorsäure, dafs sie die Neigung hat, saure Salze zu bilden, welche sich bei der Phosphorsäure nicht bilden.“

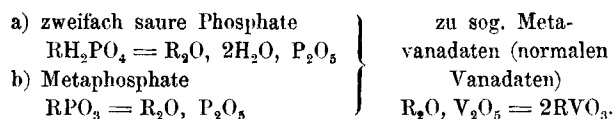
Nichtsdestoweniger müssen doch trotz dieser vielfachen Unterschiede innige Beziehungen zwischen Vanadaten und Phosphaten existieren, und die Isomorphie der dreibasischen Phosphate, die sich nicht nur auf die natürlichen, sondern auch auf die künstlichen Verbindungen, wie ROSCOE, RAMMELSBERG und BAKER<sup>1</sup> nachgewiesen haben, erstreckt, legt die Frage nahe, ob nicht, trotzdem bei den bisherigen Versuchen die oben erwähnten Verbindungen stets von konstanter Zusammensetzung erhalten würden, doch vielleicht in ihnen isomorphe Mischungen von Phosphaten und Vanadaten vorliegen. —

Die Isomorphie der Verbindungen  $\text{R}_3\text{PO}_4$  und  $\text{R}_3\text{VO}_4$  ist, wie erwähnt, nachgewiesen. Es war daher festzustellen, wie sich verhalten

1.



sowie 2.



<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **229**, 286.

## A. Versuche mit Natronsalzen.

### I. Natriumpyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und Natrium- halbvanadat $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ .

Werden äquimolekulare Mengen beider Körper zusammengebracht, so ergibt die farblose Lösung beim Stehen über Ätzkali<sup>1</sup> zunächst unverändertes Pyrophosphat, sodann ein Gemenge desselben mit Halbvanadat,<sup>2</sup> schliesslich, da sich die Kohlensäure der Luft nicht ganz abhalten lässt, normales Vanadat und eine Karbonat enthaltende Mutterlauge.

### II. 2 Mol. Einfach saures Phosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ( $= 2\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5$ ) und 1 Mol. Halbvanadat $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ .

Aus der farblosen Lösung krystallisieren die angewendeten Verbindungen, dann wieder Gemenge beider und schliesslich normales Vanadat aus.

In dem Verhalten des Pyrophosphats und des einfach sauren Phosphats gegen Halbvanadat zeigt sich also kein Unterschied; obgleich letzteres nach Roscoe ein Molekül Wasser fester gebunden enthält, also als  $\text{Na}_2\text{HVO}_4 + 8.5\text{aq}$  betrachtet werden könnte,<sup>3</sup> entstehen in keinem Falle isomorphe Mischungen oder Vanadiumphosphate.

### III. Die Einwirkung von Natriummetaphosphat auf normales Vanadat

führte zu wesentlich anderen Ergebnissen, die ausführlicher mitgeteilt seien:

Das normale Natriumvanadat krystallisiert entweder wasserfrei (Roscoe) oder mit 2 Mol. Wasser (Norblad); beide Moleküle Wasser gehen aber bereits bei niederer Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure fort. Dagegen liegt in der Konstitution eine Analogie mit dem metaphosphorsauren Natron  $\text{NaPO}_3$  vor, welche ja auch dazu geführt hatte, den Namen „Metavanadat“ für dieses Salz einzuführen.

<sup>1</sup>  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$  verwandelt sich durch  $\text{CO}_2$  in  $2\text{NaVO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

<sup>2</sup> Zur Unterscheidung, ob ein Gemenge oder eine isomorphe Mischung vorlag, leitet man über die Krystalle vorteilhaft trockenes Salzsäuregas. Ein Teil derselben bleibt unverändert, während sich ein anderer rot oder rotbraun färbt — eine Folge der Bildung von saurem Vanadat oder Vanadinsäure.

<sup>3</sup> Vergl. Gmelin-Kraut, II, 2, 266.

Als eine Schmelze von 52 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 91,2 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$ ) in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 102 g metaphosphorsaurem Natron versetzt wurde, machte sich hier schon äußerlich, im Gegensatz zu den Ergebnissen der oben geschilderten Versuche, das Eintreten einer Reaktion bemerkbar: die Lösung färbte sich gelb, bei weiterem Einengen gelbrot, ein Zeichen, daß eine Wechselersetzung zwischen Phosphat und Vanadat in dem Sinne stattgefunden haben mußte, daß saures Vanadat entstanden war — sämtliche sauren Vanadate sind ja gelb oder gelbrot gefärbt —, also das Phosphat dem Vanadat Basis entzogen haben mußte.

In der That schieden sich nach genügender Konzentration der Flüssigkeit über Schwefelsäure rothe Krystalle der Verbindung  $5\text{Na}_2\text{O}, 8\text{V}_2\text{O}_5 + 39\text{aq}$  (ber.  $28.40\text{H}_2\text{O}$ ;  $12,55\text{Na}_2\text{O}, 59,05\text{V}_2\text{O}_5$ ) aus, ein bisher noch nicht beschriebenes  $\frac{8}{5}$ -vanadinsaures Natron, welches nach der RAMMELSBERGSchen Einteilung als Doppelsalz von 2 Mol. normalen Vanadats mit 3 Mol. Divanadat aufgefaßt werden kann:

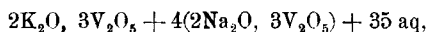
Es gaben:

0.4870 g Substanz	0.1373 g Glühverlust = 28.18 %	} 28.27 % H <sub>2</sub> O
0.4229 g       "	0.1199 g       "       = 28.35 %	
0.4229 g       "	0.1528 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =	} 12.85 % Na <sub>2</sub> O
0.5920 g       "	verbrauchten	
	19.14ccm KMnO <sub>4</sub> = 59.14 %	} 59.13 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0.5188 g       "	mit Quecksilber-	
	oxydulnitrat gefällt	
	0.3077 g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 59.13 %	
<hr/>		
		100.25

$$1 \text{ ccm } \text{KMnO}_4 = 0.0183 \text{ g } \text{V}_2\text{O}_5$$

Die hinterbleibende syrupöse Mutterlauge zeigte zwar intensiv gelbrote Färbung, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Nach dem Umsetzen mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorid bildeten sich rote, schief prismatische Säulen, die nach schnellem Abtrocknen mit Fließpapier — sie zeigten an der Luft Neigung zum Verwittern — die Zusammensetzung



hatten:

	Berechnet	Gefunden
$2\text{K}_2\text{O}$ 188	4.64	4.59
$8\text{Na}_2\text{O}$ 496	12.25	12.60
$15\text{V}_2\text{O}_5$ 2736	67.55	67.33
$35\text{H}_2\text{O}$ 630	15.55	15.48

Es lag, also eine bisher nicht bekannte isomorphe Mischung der Anderthalbfach-Vanadate des Kaliums und Natriums vor.<sup>1</sup>

Die zurückbleibende Mutterlauge enthält Orthophosphat.

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, daß normales Vanadat und Metaphosphat sich gegenseitig unter Bildung saurer Vanadate und neutraler oder basischer Orthophosphate umsetzen, daß also das abgespaltene Alkali das Metaphosphat in Orthophosphat verwandelt und somit keine Analogie in der chemischen Wirkung der Ausgangsprodukte vorliegt:

Als

#### IV. Die Einwirkung von zweifach saurem phosphorsaurem Natron auf normales Natriumvanadat

untersucht und zu diesem Zwecke die in Wasser gelöste Schmelze von 31.8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 54.7 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5=1:1$ ) mit der äquimolekularen Menge (82.8 g)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , in Wasser gelöst, versetzt wurde, trat gleichfalls sofort Gelbfärbung ein.

Die Lösung wurde, gemäß den im vorigen Versuche gemachten Erfahrungen, sofort stark konzentriert und erstarrte nach dem Abkühlen zu einem von der Mutterlauge weder durch Absaugen, noch auf porösem Thon zu reinigenden Krystallbrei. Nach Wiederauflösen in Wasser wurde die ziemlich konzentrierte Lösung mit Kaliumchlorid umgesetzt, wobei sich ein rotes mikrokristallinisches Pulver ausschied, das nach dem Absaugen lufttrocken analysiert wurde.

Es lag in ihm eine isomorphe Mischung



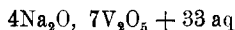
vor:

		Berechnet	Gefunden
$4\text{K}_2\text{O}$	376	9.35	9.24
$6\text{Na}_2\text{O}$	372	9.24	9.23
$15\text{V}_2\text{O}_5$	2736	67.99	67.85
$30\text{H}_2\text{O}$	540	13.42	13.68

<sup>1</sup> Die etwa hieraus zu ziehende, naheliegende Schlussfolgerung, daß andert-halbfach vanadinsaures Natron in der Mutterlauge vorhanden war, kann berechtigt sein, ist jedoch nicht mit Sicherheit aufzustellen, da die Arbeiten von v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **21**, 333; **26**, 156; **39**, 446), MANASSE (*Annal.* **240**, 23), RADAU (*Annal.* **251**, 144), und ROTHENBACH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1890, 3050) gezeigt haben, daß beim Umsetzen von Alkalivanadaten mit den Salzen anderer Metalle nicht unter allen Umständen dieselben Sättigungsstufen, wie die der Ausgangsprodukte, sich ergeben.

Um festzustellen, ob sich nicht in ähnlicher Weise, wie bei dem vorigen Versuch, bei geringerer Konzentration der Lösung ein saures Natriumvanadat allein erhalten lassen würde, wurde der Versuch mit einer Schmelze von 6.36 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 10.9 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sowie 16.56 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{aq}$  ( $\text{NaVO}_3:\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1:1$ ) wiederholt: Schon in der Kälte trat wieder eine Gelbrotfärbung ein, die beim Konzentrieren über Schwefelsäure intensiver wurde.

Nach hinlänglicher Konzentration schieden sich rote rhomboedrische Krystalle von siebenviertel-vanadinsaurem Natron:



aus.

		Berechnet	Gefunden
$4\text{Na}_2\text{O}$	248	11.71	11.82
$7\text{V}_2\text{O}_5$	1276.8	60.26	60.17
$33\text{H}_2\text{O}$	594	28.03	28.01

während aus der sirupös gewordenen Mutterlauge keine weiteren Produkte zu isolieren waren.

Die Ergebnisse dieses Versuches decken sich vollständig mit denen des vorigen: Gleichgültig also, ob Natriummetaphosphat oder zweifach saures orthophosphorsaures Natron mit normalem Natriumvanadat in äquimolekularen Mengen zusammengebracht werden, stets wird letzteres in saures Salz verwandelt, dessen Sättigungsstufe von Temperatur- und Konzentrations-Verhältnissen abhängt.

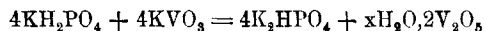
### B. Versuche mit Kalisalzen.

Qualitativ durchgeführte Versuche mit Kaliumpyrophosphat und Kaliumhalbvanadat führten zu Resultaten, die sich vollständig mit den bei den entsprechenden Natronsalzen erhaltenen deckten, und wurde, da sich durch Schmelzen des zweifach sauren phosphorsauren Kaliums in Wasser lösliches Kaliummetaphosphat nicht erhalten läßt, das quantitative Studium des Reaktionsverlaufes auf die Umsetzung zwischen zweifach saurem phosphorsauren Kali und normalem Kaliumvanadat beschränkt. Diesem Teile der Untersuchung wurde eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar aus folgenden Gründen:

Vergegenwärtigt man sich die Umsetzung von zweifach saurem Phosphat und normalem Vanadat, so kann man sich vorstellen, dafs, wie ja aus den beschriebenen Versuchsergebnissen hervorgeht, im Sinne der Gleichungen



oder



die mit der Bildung des sauren Vanadats beginnende Reaktion vielleicht auch bis zur Bildung löslichen Vanadinsäurehydrats oder, falls man die noch nicht nachgewiesene Existenz eines solchen nicht annehmen will, höchst saurer Vanadate fortschreitet.

Ganz gleichgültig, wie weit dieselbe gehen möge, stets sind doch in der Flüssigkeit Bedingungen vorhanden, die es möglich erscheinen lassen, daß sich die früher beschriebenen sogenannten komplexen Phosphorvanadate bilden, die ja, wie erwähnt, aus Phosphaten und Vanadinsäure, oder aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen von Säure entstehen können.

Da nun die früheren Untersuchungen ergeben haben, daß die Natriumvanadiumphosphate wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht in krystallisierter Form erhalten werden können, während von den Kaliverbindungen das Gegenteil gilt, war dies, wenn sich in der That Alkalivanadiumphosphate bilden, am ehesten bei der Einwirkung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf  $\text{KVO}_3$  zu erwarten.

#### V. Einwirkung von zweifach saurem Kaliumphosphat auf normales Kaliumvanadat.

Qualitative Versuche ergaben, daß, wie bei den Natronsalzen, bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf 1 Mol.  $\text{KVO}_3$  intensive Gelbrotfärbung eintritt, daß aber nicht nur wie dort saures Vanadat auskrystallisiert, sondern auch Luteo- und Purpureoverbindungen entstehen, deren Menge von dem Molekularverhältnis beider Stoffe zu einander in folgender Weise abhängt:

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1 ccm = 0,033 g		$\text{KVO}_3$ 1 ccm = 0,045 g		Ergebnisse
Angew. ccm	Mol.-Zahl	Angew. ccm	Mol.-Zahl	
8.15	1	8.22	2	Rote Krystalle von saurem Vanadat. Kein Luteosalz.
8.96	$1\frac{1}{10}$	7.81	$1\frac{9}{10}$	Dasselbe in geringerer Ausbeute; wachsende Mengen von Purpureosalz. Wenig Vanadat. Größere Mengen von Luteosalz.
9.78	$1\frac{2}{10}$	7.40	$1\frac{8}{10}$	
10.60	$1\frac{3}{10}$	6.99	$1\frac{7}{10}$	
11.41	$1\frac{4}{10}$	6.58	$1\frac{6}{10}$	
12.23	$1\frac{5}{10}$	6.17	$1\frac{5}{10}$	
13.04	$1\frac{6}{10}$	5.75	$1\frac{4}{10}$	Spuren von rotem Vanadat. Luteosalz.
13.86	$1\frac{7}{10}$	5.34	$1\frac{3}{10}$	Derselbe Befund.
14.67	$1\frac{8}{10}$	4.93	$1\frac{2}{10}$	— —
15.49	$1\frac{9}{10}$	4.52	$1\frac{1}{10}$	— — Die Menge des Luteo- salzes nimmt ab.
16.30	2	4.11	1	Luteosalz fast verschwunden. Sonst wie vorher.

Aber auch die Art und Weise, wie dieselben zur Einwirkung aufeinander gebracht werden, ist auf das Resultat von Einfluß: Gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis Phosphat und Vanadat angewendet werden, erhält man beim Zusammenbringen in der Kälte gelbrote Lösungen, deren Färbung bei dem Verhältnis 2 Mol. Phosphat zu 1 Mol. Vanadat ihr Maximum erreicht. Erwärmt man die Lösungen, so werden sie erst gelb, dann vollständig farblos, um beim Abkühlen die ursprünglichen Färbungen wieder anzunehmen.

Hieraus ergibt sich, daß man unter folgenden Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten kommen muß:

Mengenverhältnis der aufeinander einwirkenden Körper:	Art der Einwirkung:
1. $2\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KVO}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) Vermischen und Konzentration in der Kälte.} \\ \text{b) Vermischen in der Kälte, Kochen, Krystallisation in der Kälte.} \\ \text{c) Eindampfen der Lösungen in der Wärme.} \end{array} \right.$
2. $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KVO}_3$	
3. $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 2\text{KVO}_3$	

#### A. Einwirkung von 2 Mol. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ auf 1 Mol. $\text{KVO}_3$ .

##### a. In der Kälte.

Eine kaltgesättigte Lösung von  $\text{KVO}_3$ , mit einer ebensolchen von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gemischt, färbte sich zuerst rot, dann dunkelrotbraun und liefs sofort ein dunkelrotes krystallinisches Pulver fallen, welches im äusseren dem früher beschriebenen Purpureosalz  $7\text{K}_2\text{O}, 12\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 + 26\text{aq}$  entsprach, aber, wie die  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Bestimmungen zeigten, nicht homogen war.

Bei weiterer Konzentration über Schwefelsäure schieden sich mehrfach Gemische desselben Körpers mit geringen Mengen der charakteristischen goldglänzenden Tafeln des von RAMMELSBURG beschriebenen zweifach sauren Vanadats aus, wobei die Färbung der Lösung stets heller wurde und schliesslich in Gelb umschlug. Bei sehr starker Konzentration bildeten sich darauf Gemische von sehr geringen Mengen Luteosalz mit farblosen Krystallen von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  aus, während eine ganz schwach gelblich gefärbte  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  enthaltende Mutterlauge zurückblieb.

b. Krystallisation in der Kälte nach vorhergehendem Erwärmen.

Die Lösungen wurden, um das sofortige Auskrystallisieren des schwer löslichen Purpureosalzes zu vermeiden, in starker Verdünnung in der Kälte miteinander vermischt und erwärmt, worauf sich bald nach dem Erkalten in grosser Menge tiefrotbraune, beinahe schwarz gefärbte rechteckige Täfelchen ausschieden, die von der nun etwas heller gefärbten Mutterlauge abgesaugt und auf Thon getrocknet wurden. Dieselben zeigten folgende Zusammensetzung:

I. Anschufs.

13 K<sub>2</sub>O, 22 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 58 aq.

		Berechnet	Gefunden
13 K <sub>2</sub> O	1222	18.62	18.84
22 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4012.8	61.14	61.20
2 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284	4.32	4.32
58 H <sub>2</sub> O	1044	15.90	15.71

II. Anschufs.

15 K<sub>2</sub>O, 25 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 76 aq.

		Berechnet	Gefunden
15 K <sub>2</sub> O	1410	18.49	18.54
25 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4560	59.84	59.39
2 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284	3.72	3.75
76 H <sub>2</sub> O	1368	17.95	18.08

Nachdem sich darauf Purpureosalz<sup>1</sup> gemengt mit Spuren sauren Vanadats und Luteosalzes ausgeschieden hatte, bildete sich ein rein gelbes Produkt von der Zusammensetzung

3K<sub>2</sub>O, 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5aq

		Berechnet	Gefunden
3 K <sub>2</sub> O	282	27.62	27.48
2 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	364.8	35.74	35.68
2 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284	27.82	27.72
2 H <sub>2</sub> O	90	8.82	9.12

während in der Mutterlauge überschüssiges KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und durch Alkalientziehung entstandenes K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> verbleibt.

c. Eindampfen in der Wärme.

Hierbei wurden breiige, gelbbraun gefärbte Massen erhalten, deren Analyse zwecklos erschien, da eine Reinigung nicht durchzuführen war.

---

Trotz der von derjenigen der früher beschriebenen Verbindungen abweichenden Zusammensetzung wird die Bezeichnung „Purpureosalz“ für diese dunkelgefärbten Körper in Folgendem beibehalten.

**B. Einwirkung von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf 1 Mol.  $\text{KVO}_3$ .**

**a. In der Kälte.**

Die konzentrierten Lösungen färbten sich beim Mischen hellrotgelb. Nach kurzem Stehen über Schwefelsäure schied sich eine größere Menge roten sauren Vanadats  $3\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{aq}$ ,<sup>1</sup> dann ein Gemisch desselben mit äußerst geringen Mengen von Purpureosalz aus.

Aus der Mutterlauge krystallisierte dann ein Gemenge des roten, schon im vorigen Anschufs erhaltenen Vanadats und des goldgelben zweifach sauren Vanadates mit Purpureo- und Luteosalz aus, welch letzteres dann in seidenglänzenden gelben Krusten erhalten wurde. Dieselben hatten die Zusammensetzung

		$9\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{P}_2\text{O}_5 + 17\text{aq}$	
		Berechnet	Gefunden
9 $\text{K}_2\text{O}$	846	30.49	30.53
5 $\text{V}_2\text{O}_5$	912	32.88	32.97
5 $\text{P}_2\text{O}_5$	710	25.59	25.39
17 $\text{H}_2\text{O}$	306	11.03	11.11

Die schwach gelblich gefärbte Mutterlauge konnte nach dem Ausscheiden weißer Krystalle zur Syrupkonsistenz konzentriert werden, ohne Neigung zur Krystallisation zu zeigen.

**b. Einwirkung in der Wärme.**

Die Lösung von 27.64 g  $\text{KVO}_3$  und 27.20 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wurde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich nach kurzem Stehen über Schwefelsäure Fünfdrittel-Vanadat und, damit gemengt, bei weitem größere Mengen von nicht zu reinigendem Purpureosalz, als im vorigen Versuch, ausschieden. Nach Bildung höchst geringer Mengen von Luteosalz entstanden krystallisierte weiße, mit Spuren des Fünfdrittel-Vanadates gänzlich durchsetzte Massen, worauf die fast rein gelb gefärbte Mutterlauge nach kurzer Zeit mehrere Anschüsse von krystallisierten weißen Produkten gab, um dann zu weißen, sternförmigen, neutral reagierenden Krystallaggregaten zu erstarren.

Die erst erhaltenen weißen Produkte wurden beim Benetzen mit Wasser sofort rot und lösten sich dann teilweise leicht mit rotgelber Farbe auf, während schwerer lösliche weiße Partikeln zurückblieben, die jedoch beim Erwärmen gleichfalls in Lösung gingen.

---

<sup>1</sup> Von RADAU (l. c.) beschrieben.

# Analysenergebnisse:

## Anschufs I.

19K<sub>2</sub>O, 9V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 9P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 22 aq.

		Berechnet	Gefunden
19 K <sub>2</sub> O	1786	35.01	35.18
9 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1641.6	32.18	32.15
9 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1278	25.05	25.06
22 H <sub>2</sub> O	396	7.76	7.68

## Anschufs II.

11K<sub>2</sub>O, 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 22 aq.

		Berechnet	Gefunden
11 K <sub>2</sub> O	1034	37.08	36.93
2 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	364.8	13.08	12.74
7 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	994	35.64	36.14
22 H <sub>2</sub> O	396	14.19	14.10

## Anschufs III.

22 K<sub>2</sub>O, 7V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 43 aq.

		Berechnet	Gefunden
22 K <sub>2</sub> O	2068	37.34	37.43
7 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1276,8	23.05	23.15
10 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1420	25.64	25.41
43 H <sub>2</sub> O	774	13.98	14.01

Diese weissen Produkte sind entschieden, was aus ihrem Verhalten gegen Wasser hervorgeht, als Gemenge anzusprechen:

Es verhalten sich in ihnen:

K<sub>2</sub>O : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wie

1. 19 : 9 : 9
2. 11 : 2 : 7
3. 22 : 7 : 10,

was gedeutet werden kann als

1. 18 KVO<sub>3</sub> + 2 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 16 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
2. 4 KVO<sub>3</sub> + 4 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 10 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
3. 14 KVO<sub>3</sub> + 10 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 10 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Mit zunehmender Konzentration der Mutterlauge hätte sich also den Anschüssen eine gröfsere Menge von K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, welches sich, wie ja bereits wiederholt bewiesen, in derselben befindet, beigemengt, und es würde sich der verbleibende Rest als Gemenge oder isomorphe Mischung der Ausgangsmaterialien darstellen.

Es wird später auf diese Körper zurückgekommen werden.

c. Eindampfen von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 1 Mol.  $\text{KVO}_3$   
in der Wärme.

11.00 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 11.24 g  $\text{KVO}_3$  wurden gemischt und auf dem Wasserbade ohne Unterbrechung eingedampft.

Die in der Wärme farblose Lösung bedeckte sich erst bei sehr hoher Konzentration mit einer gelben Krystallhaut von Luteosalz, welches auch beim Abdampfen zur vollständigen Trocknis als einziges Produkt zurückblieb.

Eine Analyse erschien, da eine Reinigung infolge der Methode der Herstellung ausgeschlossen war, zwecklos, und es wurde daher das Verhalten der farblosen warmen konzentrierten Lösung, sowie dasjenige der erkalteten, wieder gelb gefärbten, gegen Reagentien festgestellt.

Die hellgelb gefärbte Lösung der trockenen Masse in wenig Wasser gab in der Wärme mit Alkohol einen starken Niederschlag von Luteosalz, in der Kälte, unter Rotfärbung der Lösung, saures Vanadat.

Baryumchlorid erzeugte in der erwärmten Lösung einen hellen weißgelben, in der Kälte einen dunklen gelbbraunen Niederschlag; Silbernitrat in der Wärme eine flockige gelbbraune Fällung, in der Kälte eine heller gefärbte, woraus deutlich hervorgeht, daß auch hier andere Körper als bei den vorigen Versuchen entstehen.

Ein Versuch, die konzentrierte warme Lösung mit Kaliumchlorid oder mit vanadinsaurem Kali umzusetzen, verlief resultatlos, doch sind bestimmte Anzeichen dafür vorhanden, daß man es hier mit einer einheitlichen Verbindung und keinem Gemenge zu thun hat:

Die Analyse des Rückstandes, welcher ja selbstverständlich die Mengen der Stoffe in dem angewendeten Verhältnisse ergeben mußte, konnte hierüber keine Anhaltspunkte geben.

Als aber in weiteren Versuchen die stark eingedampfte Lösung nach Ausscheidung einer großen Menge der gelben Verbindung auf dem Heißwassertrichter abgesaugt wurde und die sirupöse, in der Wärme farblose, beim Erkalten gelb, dann gelbrot werdende Lösung analysiert wurde, ergab sich

in 100 ccm derselben	0.8065 g $\text{P}_2\text{O}_5$ ,
mit 201.5 ccm Thiosulfat	0.8995 g $\text{V}_2\text{O}_5$
(1 ccm = 0.0045 g $\text{V}_2\text{O}_5$ ).	

Hieraus ergibt sich das Verhältnis

$$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1.$$

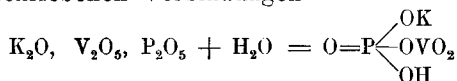
Liegt nun in dem gelben Rückstand ein Gemenge vor, so ist dieser Befund in der Mutterlauge nicht zu erklären, denn bei der

ungleichen Löslichkeit von  $\text{KVO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  müßten sich Phosphorsäure und Vanadinsäure anders verhalten, als in den ursprünglich zusammengebrachten Materialien, was nicht der Fall ist.

Die gelbe Masse scheint also eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung



zu sein, was theoretisch nicht ohne Interesse wäre, da sie sich den früher beschriebenen Verbindungen



und



als



anschliefen würde.

### C Einwirkung von 1 Mol. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ auf 2 Mol. $\text{KVO}_3$ .

a. In der Kälte.

Hierbei entsteht fast nur saures Vanadat, Spuren von Purpureosalz, kein Luteosalz und eine weiße Krystallmasse



die sich wieder mit Wasser rotfärbt und betrachtet werden kann als Gemenge oder isomorphe Mischung von  $4\text{KVO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . In der stark alkalischen Mutterlauge hinterbleibt ein Gemenge von neutralem Vanadat und dreibasischem Phosphat.

b. Die Komponenten miteinander erwärmt und dann zur Krystallisation gestellt.

Beim Erwärmen verschwand wiederum die beim Zusammenbringen der Lösungen in der Kälte eintretende Rotfärbung, um beim Erkalten wieder aufzutreten.

Über Schwefelsäure wurde mehrmals ein Gemenge von etwas mehr Purpureosalz als beim vorigen Versuche mit zweifach saurem und dem Fünfdrittel-Vanadat, dann letzteres allein in größeren Mengen erhalten. Aus der Mutterlauge sonderten sich wieder weiße Krystallaggregate ab, während der verbleibende Rest derselben  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{KVO}_3$  enthielt und keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Die weißen Krystallmassen zeigten beim Lösen in Wasser die oben beschriebenen Farbenveränderungen und hatten die Zusammensetzung



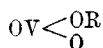
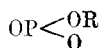
was sich deuten läßt als durch 4 Mol.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  verunreinigtes Gemenge oder isomorphe Mischung von 17 Mol.  $\text{KVO}_3$  und 4 Mol.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

c. Eindampfen von 2 Mol.  $\text{KVO}_3$  mit 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   
in der Wärme

gab einen schmierigen gelbweißen Krystallbrei, dessen Analyse zu keinem Resultat führen konnte.

Die Ergebnisse der im Vorstehenden geschilderten Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß Dialkaliphosphate und Pyrophosphate auf Halbvanadate (Pyrovanadate) weder einwirken noch damit isomorphe Mischungen zu geben scheinen.

Ganz anders verhalten sich Monoalkaliphosphate und Metaphosphate einer-, normale Vanadate (Metavanadate) andererseits: Obgleich die Konstitution der drei Körper, vom Wassergehalt des ersten abgesehen, die gleiche ist:



setzen diese sich gegenseitig um, und zwar, unabhängig davon, ob saures Orthophosphat oder Metaphosphat vorliegt, in ganz gleicher Weise.

Bei den Natronverbindungen verläuft diese Umsetzung derart, daß saures Vanadat gebildet wird, dessen Sättigungsstufe von Temperatur und Konzentration abhängt.

Auch die bei Anwendung der Kaliverbindungen gleichfalls eintretende Bildung von sauren Vanadaten läßt keinen Zweifel darüber walten, daß hier die Reaktion in derselben Weise verläuft; hier entstehen jedoch auch Körper, die außer Basis beide Säuren enthalten.

Die Natur derselben hängt offenbar von der Menge der aufeinander einwirkenden Stoffe und von der Art der Einwirkung ab:

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Phosphat entsteht in erster Linie, gleichgültig ob die Konzentration der Lösung von Anfang an in der Kälte oder nach vorangegangenen Erwärmen erfolgt,

Purpureosalz, im letzteren Falle mehr als im ersten. Es bildet sich nur wenig saures Vanadat und, falls erwärmt wurde, auch Luteosalz. Unzersetzte  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , durch Basisabspaltung aus dem Vanadat entstanden, bleiben schliesslich zurück. —

Werden äquimolekulare Mengen beider Körper zur Einwirkung gebracht, so nimmt bei Innehaltung beider geschilderter Arbeitsbedingungen die Menge des Purpureosalzes ab, die des sauren Vanadats zu. Nach vorangegangenen Erwärmen entsteht weniger Luteosalz als bei vollständig in der Kälte durchgeführtem Arbeiten.

Wächst die Menge des normalen Vanadats gegenüber der des Phosphats noch mehr, so bildet sich fast nur saures Vanadat.

In den beiden letzten Fällen bleibt jedoch nicht, wie im ersten, nur  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  zurück, sondern auch Vanadat, entweder damit gemengt oder verbunden.

Die Wechselwirkung beider Körper bietet aber noch von anderen Gesichtspunkten aus Bemerkenswertes: die in der Kälte beim Vermischen ihrer Lösungen eintretende, durch die auftretende gelbe oder rote Färbung sich äusserlich kennzeichnende Umsetzung:

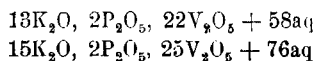
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{normales Vanadat} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{saures Vanadat}$   
kehrt sich in der Siedehitze, wie aus der eintretenden Entfärbung zu erkennen ist, wieder um! Es liegt dann wieder das Gemenge der Ausgangsprodukte vor, worauf beim Erkalten wieder die Färbung der Lösung eintritt. —

Dampft man dagegen die Lösung in der Siedehitze ab, so ist der verbleibende Rückstand gelb gefärbt: Es haben sich dann Luteoverbindungen gebildet. —

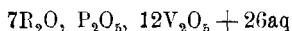
## VI. Natur der bei der Einwirkung von $\text{KH}_2\text{PO}_4$ auf $\text{KVO}_3$ entstehenden Körper.

### A. Purpureoverbindungen.

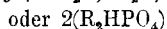
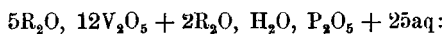
Im höchsten Grade auffällig muß es erscheinen, daß, während früher durch Auflösen von Vanadinsäure in warmen konzentrierten Lösungen der Phosphate  $\text{RH}_2\text{PO}_4$  konstant zusammengesetzte Purpureosalze  $7\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $12\text{V}_2\text{O}_5 + 26\text{aq}$  und  $7(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $12\text{V}_2\text{O}_5 + 26\text{aq}$  erhalten wurden, unter den geschilderten Versuchsbedingungen zwar äusserlich diesen ganz gleiche, in der Zusammensetzung jedoch gänzlich verschiedene Körper:



entstanden! Die nach der Formel



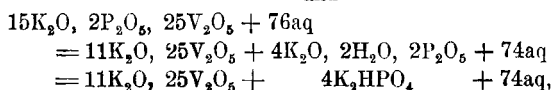
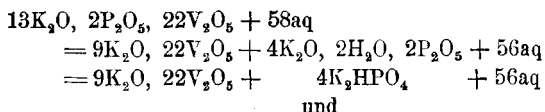
zusammengesetzten Verbindungen wurden nun, wie eingangs erwähnt, nicht als Salze einer 7-basischen, nicht isolierbaren komplexen Phosphorvanadinsäure  $7H_2O, P_2O_5, 12V_2O_5$ , sondern als Doppelsalze



[ $2\frac{2}{5}$ -Vanadat und einfach saures Phosphat]

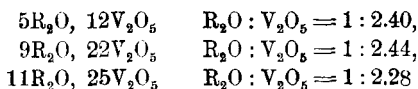
betrachtet.

Die Formeln der jetzt erhaltenen Verbindungen würden, wenn es sich hier um Salze komplexer Säuren handelte, wieder die Annahme zweier neuer, verschieden zusammengesetzter, nicht isolierbarer Phosphorvanadinsäuren zur Folge haben, wofür gar keine Stützen vorliegen: Sie lassen sich nun zwar ebenfalls, wie folgt, zerlegen



was zu deren Auffassung als Doppelsalze von unbekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure mit Phosphaten führen würde; aber es ist aus mehr als einem Grunde<sup>1</sup> äußerst zweifelhaft, daß die früher ausgesprochene Ansicht sich auf diese Körper übertragen und überhaupt aufrecht erhalten läßt. —

Es scheint nun allerdings mehr als Zufall zu sein, daß, wenn man die Teilung der Formeln in dem angegebenen Sinne durchführt, in dem dabei als saures Vanadat auftretenden Teil das Verhältnis von Basis zu Säure sich fast immer genau gleich stellt, denn es ist in

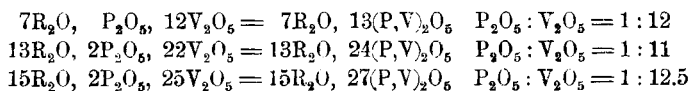


was zu der Auffassung führen kann, daß man es in den Purpureo-verbindungen mit isomorphen Mischungen von Fünfwölftel-Vanadaten und einfach sauren Phosphaten zu thun habe, aber es ergeben sich

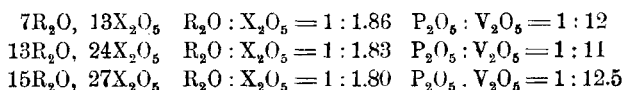
<sup>1</sup> Hervorgehoben sei nur, daß ja auch die Natur der sauren Vanadate an sich noch rätselhaft erscheint, und daß der unsichere Begriff von Molekülverbindungen möglichst bei der Erklärung zu vermeiden ist.

noch einfachere Beziehungen, wenn man von der Annahme ausgeht, daß in ihnen lediglich saure Vanadate vorliegen, in denen ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten wird:

Dann stellen sich die Körper dar als



und deren nahe Beziehung zu einander kommt wieder zum Ausdruck, wenn man das Verhältnis von Basis zu  $\text{X}_2\text{O}_5$  berechnet, denn es ist in



Die sämtlichen Verbindungen entsprechen dann sehr nahe  $\frac{9}{5}$ -Vanadaten, und deren Auffassung als isomorphe Mischung wird noch dadurch unterstützt, daß bisweilen der Vanadinsäuregehalt konstant wechselt und die Krystalllamellen unter dem Mikroskop verschiedene Farbenabstufungen zeigen.

Auch in den natürlich vorkommenden Vanadaten ist stets, wie in den hier vorliegenden Verbindungen, sehr wenig Phosphorperoxyd auf viel Vanadinsäure vorhanden: So verhält sich im Eusynchit<sup>1</sup>  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 0.44 : 1.6 : 26.5$ , also  $(\text{As}, \text{P})_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 2.04 : 26.5 = 1 : 13$ ; im Vanadinit<sup>2</sup> ist  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 15$ , im Cuprodesclowitz<sup>3</sup>  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1 : 100$ .

Bei der rätselhaften Natur der sauren Vanadate — nur von Fock rührt<sup>4</sup> ein Versuch her, dieselben unter Hereinziehung des Wassers in die Formel als isomorphe Mischungen normaler Vanadate mit freier Säure zu erklären — und bei dem hohen Molekulargewicht der betreffenden Körper, welches zur Folge hat, daß kleine Differenzen in den Analysenergebnissen zu großen Unterschieden in den Formeln führen, erscheint es zur Zeit wohl nicht statthaft, aus den wenigen erhaltenen Resultaten allgemeine, allerdings ziemlich nahe-liegende Schlußfolgerungen zu ziehen, aber es war zu versuchen, ob es nicht gelänge, Purpureverbindungen darzustellen, die sich von bekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure, in denen ein Teil der letzteren durch Phosphorsäure vertreten erscheint, ableiten.

<sup>1</sup> RAMMELSBERG, *Mineralchemie* 290. — <sup>2</sup> Ibid. 292.

<sup>3</sup> RAMMELSBERG, *Ber. Berl. Akad.* 1883. 1215.

<sup>4</sup> *Zeitschr. f. Kryst. etc.* 17, 1.

Diese Überlegungen führten zur Anstellung der folgenden Versuche:

# I. Purpureoverbindungen aus Kaliumvanadat und Phosphorsäure.

Die früher untersuchten Purpureoverbindungen waren durch Behandeln von Ammonphosphat mit Vanadinsäure, Ammonvanadat mit Phosphorsäure, oder von Gemengen von Ammonphosphat und Vanadat mit Salpetersäure dargestellt, die nach ersterer Methode erhaltenen analysiert, die übrigen, äußerlich gleichen, für damit identisch erachtet worden. Die Kaliumverbindung war aus ersteren durch Umsetzen mit Kaliumchlorid erhalten worden.

Um die aus Kaliumvanadat und Phosphorsäure entstehenden Körper zu erhalten, wurde zu der noch warmen Lösung von 30 g  $KVO_3$  in möglichst wenig Wasser so lange titrierte Phosphorsäurelösung (1 ccm = 0.0516 g  $P_2O_5$ ) zugesetzt, bis der hierbei entstehende braunrote Niederschlag von Phosphorvanadinsäure vollständig gelöst war, wozu im ganzen 150.5 ccm der Phosphorsäurelösung erforderlich waren.<sup>1</sup>

Schon während des Zusatzes der Phosphorsäure fiel mikrokristallinisches, nicht wieder in Lösung gehendes Purpureosalz aus, welches nach Beendigung der Reaktion abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde. Die durch Eindampfen erheblich konzentrierte Lösung ergab zwei weitere, ebenso behandelte Abscheidungen, die jedoch eine etwas hellere Färbung zeigten. Auch diese Produkte waren sämtlich nicht homogen:

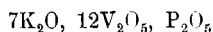
Anschuß	I:	59.50%, 60.80%, 61.59% $V_2O_5$
"	II:	59.14% $V_2O_5$
"	III:	56.45%, 58.31% $V_2O_5$ .

Derselbe Versuch wurde nun derart wiederholt, daß in dreifach verdünnter Lösung ebenso verfahren, aber nach Beendigung des Zusatzes der Phosphorsäure etwa fünf Minuten lang anhaltend gekocht wurde, wodurch sich die Lösung viel dunkler färbte, und zwar beim Erkalten größere Mengen Purpureosalz ausschied, die aber sämtlich leider mit Fünfdrittel-Vanadat durchsetzt waren und daher nicht analysenrein erhalten werden konnten.

---

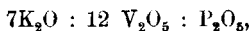
<sup>1</sup> In der tiefschwarzroten Lösung befanden sich also Vanadinsäure und Phosphorsäure im Verhältnis von ca. 2.5 : 1.

## II. Versuch, die Purpureoverbindung



aus einer Phosphat- und Vanadatlösung durch Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure darzustellen.

Wenn zu einer Lösung von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 12 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  soviel Salpetersäure hinzugesetzt wird, daß  $6\text{K}_2\text{O}$  in  $12\text{KNO}_3$  übergeführt werden, stehen die übrigen Komponenten in der Lösung genau im Verhältnis



also wie in der gesuchten Verbindung.

Es wurden dementsprechend 2.72 g zweifach sauren Kaliumphosphats und 35.41 g normalen Kaliumvanadats in wenig Wasser gelöst, gemischt und zu der gelb gefärbten Lösung 120 ccm Normal-salpetersäure hinzugesetzt, wobei unter Braunrotfärbung der Lösung ein Niederschlag von Phosphorvanadinsäure entstand, der durch Umrühren wieder in Lösung gebracht wurde.

Während der Dauer der Reaktion ausgefallenes, sehr gleichmäßig gefärbtes Purpureosalz wurde abfiltriert und auf Thon getrocknet. Trotz mehrwöchentlichen Stehens über Schwefelsäure trat keine weitere Krystallisation ein.

Bei der Schwerlöslichkeit des Purpureosalzes war aber die Bildung großer Mengen desselben zu erwarten. Da dies nicht der Fall war, hingegen bei weiterem Zusatz von Salpetersäure zur Mutterlauge wieder Phosphorvanadinsäure sich ausschied, wurde damit fortgefahren, bis der erwähnte Niederschlag nicht mehr auftrat.

Jetzt wurden beim Stehen über Schwefelsäure fünf in sich homogen, aber außergewöhnlich stark purpurrot gefärbte Verbindungen erhalten.

Die Analyse der I. Fraktion führte zu folgenden Ergebnissen:

Es gaben.

0.2587 g Substanz	0.0896 g $\text{K}_2\text{SO}_4$	= 18.71%	$\text{K}_2\text{O}$	18.71
0.2587 g Substanz	0.0329 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 8.13%	$\text{P}_2\text{O}_5$	8.13
0.0941 g Substanz	0.0171 g Glühverl.	= 18.17%	$\text{H}_2\text{O}$	18.28
0.0767 g Substanz	0.0141 g Glühverl.	= 18.38%		

Es verbrauchten:

0.1004 g Substanz	18.47 ccm Thiosulfat	= 83.52%	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{V}_2\text{O}_5$	82.92
0.0851 g Substanz	15.42 ccm Thiosulfat	= 82.27%		
0.0912 g Substanz	16.67 ccm Thiosulfat	= 82.98%		
				128.04.

Das erhebliche Plus der Analyse ist durch die Anwesenheit von Salpetersäure zu erklären.<sup>1</sup> Dieselbe bedingt einmal bei der Bestimmung der Vanadinsäure durch Destillation, infolge von Chlor-entwicklung, daß der Gehalt an Vanadinsäure zu hoch gefunden wird, sodann bei der Wasserbestimmung, infolge möglicher Verflüchtigung, gleichfalls ein zu hohes Resultat.

Es wurde ferner gefunden in

Fraktion II: 71.04, 67.60, 72.69, 76.35, 73.92, 75.20%  $V_2O_5$ ,

„ III: 65.42, 67.93, 68.82, 69.03%  $V_2O_5$ ,<sup>2</sup>

Resultate, die erkennen lassen, daß auch hier keine einheitlichen Verbindungen vorliegen. Es scheint durchaus die Annahme gerechtfertigt, daß die Salpetersäure nicht nur accessorisch vorhanden ist: Bei der Stellung von  $N_2O_5$ ,  $V_2O_5$  und  $P_2O_5$  im periodischen System können hier möglicherweise Mischungen von Salzen derselben vorliegen, deren Aufklärung, wenn überhaupt möglich, mit nicht zu unterschätzenden Schwierigkeiten verbunden sein wird.

### III. Umkrystallisationsversuch bisher erhaltener Purpureverbindungen.

Demnächst wurde versucht, durch Umkrystallisieren sämtlicher in den Versuchen erhaltenen Purpureverbindungen zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen. Es wurde eine siedend heiße, gesättigte Lösung derselben hergestellt, von dem nicht gelösten Teil schnell abfiltriert und beim Erkalten der Mutterlauge wurden zwei Anschüsse erhalten; die Analyse erwies deren Identität.

#### Anschufs I.

Es gaben:

				Mittel
0.7413 g	Substanz	0.2391 g $K_2SO_4$	= 17.42 % $K_2O$	} 17.40
0.3391 g	„	0.1092 g „	= 17.39 % „	
0.8857 g	„	0.0489 g $Mg_2P_2O_7$	= 3.53 % $P_2O_5$	} 3.59
1.3149 g	„	0.0753 g „	= 3.66 % „	
0.3160 g	„	0.0602 g Glühverlust	= 19.05 % $H_2O$	} 19.01
0.3124 g	„	0.0592 g „	= 18.95 % „	
0.1376 g	„	0.0262 g „	= 19.04 % „	

<sup>1</sup> Ihre Gegenwart wurde erkannt durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Barythydrat, Abfiltrieren des gefällten phosphorsäuren und vanadinsäuren Baryts, Abscheidung des überschüssigen Baryums im Filtrat durch Kohlensäure und Prüfung des Filtrats vom Baryumkarbonat mit Diphenylamin oder Eisenoxydulsalz. Eine direkte Prüfung auf Salpetersäure mit den genannten Reagentien ist nicht durchführbar, weil auch Vanadinsäure mit Diphenylamin reagiert und Eisenoxydulsalze von ihr oxydiert werden.

<sup>2</sup> Die Salpetersäure als Vanadinsäure mit berechnet.

Es brauchten

0.2964 g Substanz	35.91 ccm Thiosulfat	= 59.93 % $V_2O_5$	} 59.95
0.2285 g       "	27.70 ccm       "	= 59.96 %       "	
(1 ccm = 0.0050 g $V_2O_5$ ).			
			99.95.

Anschufs II.

Es verbrauchten

0.2476 g Substanz	30.10 ccm Thiosulfat	= 60.14 % $V_2O_5$
0.3841 g        "	46.71 ccm       "	= 60.16 %       "
(1 ccm = 0.0049 g $V_2O_5$ ).		

Hieraus berechnet sich für

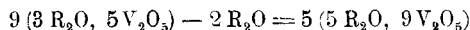
22K <sub>2</sub> O, 39V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 125 aq:				
		Berechnet	Gefunden	Differenz
22K <sub>2</sub> O	2068	17.44	17.40	0.04
39V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7113.6	59.99	59.95	0.04
3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	426	3.59	3.59	0.00
125H <sub>2</sub> O	2250	18.97	19.01	0.04.

Hier verhält sich  $K_2O : X_2O_5 = 1 : 1.9$ , also sehr annähernd sowohl wie  $1 : 1.8$ , gleich den vorigen Versuchen, als auch wie  $1 : 2$  gleich dem bekannten Divanadat, und  $V_2O_5 : P_2O_5 = 1 : 13$ .

#### IV. Darstellung von Purpureosalz durch Einwirkung von Kaliumphosphat auf saures Vanadat.

Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Purpureoverbindungen, deren Formel, wie gezeigt, so zerlegt werden konnte, daß ein Teil fast genau einem Neunfüntel-Vanadat entspricht, waren derartig entstanden, daß dem angewendeten normalen Vanadat durch das saure Phosphat zunächst Basis entzogen wurde, also etwa aus  $9(R_2O, V_2O_5) - 4R_2O : 5R_2O, 9V_2O_5$  entstand.

Eine bessere Ausbeute derartiger Körper mußte erhalten werden, wenn man von Anfang an das Phosphat auf ein saures Vanadat wirken liefs. Hierzu wurde das nach RADAUS Angaben hergestellte fünfdrittelvanadinsäure Kalium angewendet, welches sich gemäß der Gleichung



verwandeln mußte.

Die kaltgesättigte Lösung von ca. 30 g Vanadat wurde mit etwa 5 g  $KH_2PO_4$  einige Minuten lang gekocht, wobei sie sich schwarzrot färbte. Nach allmählichem Abkühlen wurde jedoch nur eine kleine Menge gut krystallisierten, reinen Purpureosalzes erhalten, darauf nur durch Luteosalz verunreinigte Produkte.

# Analyse des I. Produkts.

Es gaben:

0.3485 g Substanz	0.1226 g $K_2SO_4$	= 19.02% $K_2O$
0.1090 g „	0.0144 g Glühverlust	= 13.21% $H_2O$

Es verbrauchten:

0.1821 g Substanz	23.35 ccm Thiosulfat	= 64.11% $V_2O_5$
(1 ccm = 0.0050 g $V_2O_5$ )		
	$P_2O_5$ als Differenz	= 3.66% $P_2O_5$
		<hr/> 100.00

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung

16  $K_2O$ , 27  $V_2O_5$ , 2  $P_2O_5$  + 57 aq.

		Berechnet	Gefunden
16 $K_2O$	1504	19.43	19.02
27 $V_2O_5$	4924.8	63.64	64.11
2 $P_2O_5$	284	3.67	3.66
57 $H_2O$	1026	13.26	13.21
also $R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.81$ ( $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 13.5$ ).			

Bei einem zweiten Versuch wurde ganz ebenso gearbeitet, nur die ganze Operation auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen und soweit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung gleich krystallinisch erstarrte.

Es wurden zwei Anschüsse erhalten.

## I. Anschufs.

Es gaben:

0.3557 g Substanz	0.1127 g $K_2SO_4$	= 17.12% $K_2O$	17.12
0.6853 g „	0.0466 g $Mg_2P_2O_7$	= 4.35% $P_2O_5$	4.35
0.2374 g „	0.0438 g Glühverlust	= 18.45% $H_2O$	} 18.22
0.2212 g „	0.0398 g „	= 17.99% „	

Es verbrauchten:

0.1971 g Substanz	26.21 ccm Thiosulfat	= 60.41% $V_2O_5$	} 60.52
0.1731 g „	23.07 ccm „	= 60.54% „	
0.0995 g „	13.30 ccm „	= 60.69% „	
0.0883 g „	11.76 ccm „	= 60.46% „	
(1 ccm = 0.0045 g $V_2O_5$ )			<hr/> 100.21

Es verhalten sich.

$$\begin{aligned}
 &K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O \\
 &= 1.820 : 3.310 : 0.306 : 10.130 \text{ oder} \\
 &5.95 : 10.82 : 1 : 33.10.
 \end{aligned}$$

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

	6 K <sub>2</sub> O, 11 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 33 aq.		
	Berechnet	Gefunden	Differenz
6 K <sub>2</sub> O	17.06	17.12	0.06
11 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60.68	60.52	0.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.29	4.35	0.06
33 H <sub>2</sub> O	17.96	18.22	0.26

## II. Anschufs.

Es gaben:

0.6021 g Substanz	0.1938 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=	17.38% K <sub>2</sub> O
0.6021 g „	0.0344 g Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	=	3.65% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0.1975 g „	0.0348 g Glühverlust	=	17.62% H <sub>2</sub> O

Es verbrauchten:

0.1690 g Substanz	22.88 ccm Thiosulfat	= 61.46	} 61.39% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0.1779 g „	24.03 ccm „	= 61.32	
(1 ccm = 0.0045 g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )			100.04

Es verhalten sich also:

$$\begin{aligned} & \text{K}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} \\ & = 1.85 : 3.37 : 0.257 : 9.79 \text{ oder} \\ & 7.10 : 13.11 : 1 : 38.09. \end{aligned}$$

Berechnet für:

	7 K <sub>2</sub> O, 13 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 38 aq.		
	Berechnet	Gefunden	Differenz
7 K <sub>2</sub> O	658	17.07	17.38
13 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2006.4	61.51	61.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	3.68	3.65
38 aq	684	17.74	17.62

Hiermit war nun in der That das gesteckte Ziel erreicht:

Es ist in Anschufs I:

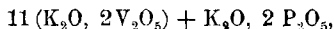
$$\text{K}_2\text{O} : \text{X}_2\text{O}_5 = 6 : 12 = 1 : 2 \text{ und } \text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 11,$$

in Anschufs II:

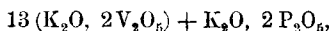
$$\text{K}_2\text{O} : \text{X}_2\text{O}_5 = 7 : 14 = 1 : 2 \text{ und } \text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 13.$$

Es stellt sich also dar:

Anschufs I als:



und Anschufs II als:



d. h. beide als das bekannte Divanadat des Kaliums, in dem ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten ist.

Es ist somit in der That möglich, Purpureverbindungen zu erhalten, die, nicht wie die früher beschriebenen, als unbekannte, sondern

als bekannte Sättigungsstufe der Vanadinsäure erscheinen, in der ein Teil derselben isomorph durch Phosphorpentoxyd vertreten wird.

Sie leiten sich von einem Divanadat des Kaliums ab, und ebenso könnte man nun auch die Luteoverbindung  $K_2O$ ,  $V_2O_5$ ,  $P_2O_5$  als Divanadat betrachten, in dem genau die Hälfte der Vanadinsäure durch dasselbe ersetzt ist, also als Mittelglied in der Reihe  $K_2O$ ,  $2(V,P)_2O_5$  zwischen noch nicht dargestellten sehr vanadinsäurearmen und den beschriebenen vanadinsäurereichen Verbindungen, den Purpurekörpern!

Gegen diese Annahme spricht aber die bei dieser — und auch bei der analogen Arsenverbindung — stets beobachtete Konstanz des Verhältnisses  $V_2O_5 : P_2O_5$ .

Wohl ist es möglich, daß trotz dessen in den Luteoverbindungen Körper  $R_2O$ ,  $2(V,P)_2O_5$  zu erblicken sind! Die Verhältnisse würden dann — worauf mich Herr Prof. ARZRUNI freundlichst aufmerksam machte — genau so liegen, wie in zwei anderen bekannten Fällen:

Ca und Ba vertreten sich meist isomorph: Als Karbonate liefern sie den Alstonit, in welchem sie in wechselnden Mengen auftreten; daneben bilden sie aber auch den Barytocalcit von der konstanten Zusammensetzung  $CaBa(CO_3)_2$ .<sup>1</sup> Des weiteren hat K. von HAUER geschildert, daß Salze von Kupfer- und Zinksulfat von konstanter Zusammensetzung existieren, obgleich auch Mischungen von beiden Vitriolen (mit 7 Mol.  $H_2O$ ) mit Leichtigkeit zu Stande kommen. —

Andererseits kann man sich vielleicht vorstellen, daß zu einer isomorphen Vertretung ein gewisses Übermaß des einen Säureanhydrids gehört: Überwiegt die Menge der Vanadinsäure, so kann eine geringe Menge Phosphorsäure — ganz ebenso wie in den natürlichen Vanadaten — in isomorpher Vertretung in die Verbindung eingehen. Ist dies nicht der Fall, so fungiert die Vanadinsäure der Phosphorsäure gegenüber als Basis. Es entstehen die Luteoverbindungen, in denen der chemische Gegensatz beider Säureanhydride zum Ausdruck kommt. —

Weitere in Angriff genommene Untersuchungen, die sich auch mit der krystallographischen Seite der Sache beschäftigen sollen, werden vielleicht zur Aufklärung der hier berührten Fragen beitragen. Es steht vor allen Dingen zu hoffen, daß die in Angriff

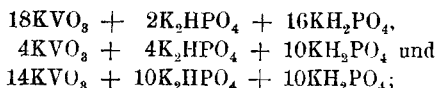
---

<sup>1</sup> Weitere Beispiele aus der Ca-, Sr-, Ba-, Pb-Gruppe s. ARZRUNI, „*Phys. Chemie der Krystalle*“ S. 328.

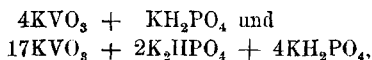
genommene, leichter durchzuführende Untersuchung der Ammonverbindungen zu definitiven Ergebnissen führen wird.

### B. Weiße Verbindungen.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 1 Mol.  $\text{KVO}_3$  bildeten sich neben anderen Produkten, welche ihre Entstehung der basisentziehenden Wirkung des sauren Phosphats verdanken, weiße krystallinische Massen:



bei Anwendung von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 2 Mol.  $\text{KVO}_3$  ebenso gefärbte:



welche zum Teil, wie bereits im experimentellen Teile angegeben, als durch  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  verunreinigte Gemenge oder isomorphe Mischungen von  $\text{KVO}_3$  mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  betrachtet werden können.

Behandelt man dieselben mit Salzsäuregas, so färben sie sich gleichmäßig gelb bis gelbbraun (mit steigendem Vanadinsäuregehalt nimmt die Färbung an Intensität zu). Das verunreinigende  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  scheint also von den Krystalllamellen eingeschlossen zu sein, und die Annahme, daß in der That keine Gemenge vorliegen, scheint nicht unberechtigt.

Faßt man deren Entstehung ins Auge, so fällt auf, daß aus Lösungen, welche  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KVO}_3$  enthalten, einmal gefärbte Umsetzungsprodukte beider entstehen, aus den verbleibenden Mutterlaugen dann jedoch weiße, ev. isomorphe Mischungen der unveränderten Ausgangsprodukte, welcher scheinbare Widerspruch jedoch durch folgende Betrachtung sofort erklärt wird:

In dem Maße, als bei der Einwirkung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf  $\text{KVO}_3$  die Umsetzung unter Bildung sauren Vanadats fortschreitet, wächst die Menge von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , eines Körpers, der bekanntlich schwer krystallisiert zu erhalten ist. Sobald nun ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Lösung eingetreten ist, verhindert die Anwesenheit des  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  oder, was dasselbe sagen will, das in demselben mehr, als in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  enthaltene  $\text{KOH}$  die weitere Bildung sauren Vanadats, d. h. die Umsetzung der Ausgangsprodukte, und bewirkt, daß dieselben zusammen auskrystallisieren.

Bei Abwesenheit von überschüssiger Basis müssen sich natürlich die in den weißen Körpern enthaltenen einzelnen Bestandteile,

Vanadat und Phosphat, wieder umsetzen. Daher lösen sie sich, wie hervorgehoben, mit gelbroter Farbe in Wasser und geben nun beim Eindampfen wieder saure Vanadate, bis nach Bildung der genügenden Menge  $K_2HPO_4$  der Gleichgewichtszustand wieder eingetreten ist und farbloses Salz entsteht.

Läßt man dagegen auf die gefärbte Lösung eines sauren Vanadats  $K_2HPO_4$  einwirken, so verändert sich die Intensität der Färbung, um beim Kochen ganz zu verschwinden und nach dem Erkalten überhaupt nicht mehr aufzutreten.

Hieraus ergibt sich, daß, falls  $KVO_3$  und  $KH_2PO_4$  bei Gegenwart überschüssigen Kalis eingedampft werden, überhaupt nur weisse Verbindungen entstehen können.

Der folgende Versuch bestätigt die Richtigkeit obiger Ansichten:

21.35 g  $KVO_3$  und 21.01 g  $KH_2PO_4$  wurden gelöst und die auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung mit so viel Kalilauge versetzt, daß sie auch beim Erkalten farblos blieb, bzw. nur die ganz schwach gelbe Färbung der normalen Vanadate zeigte.

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure bildeten sich sehr kleine primatische Krystalle, deren Analyse folgendes Ergebnis hatte.

Es gaben:

1.4279 g Substanz	0.8899 g	$K_2SO_4$	= 33.66 % $K_2O$
1.6488 g	0.3221 g	$Mg_2P_2O_7$	= 12.49 % $P_2O_5$
0.8842 g	0.0440 g	Glühverlust	= 4.97 % $H_2O$ .

Es verbrauchten

0.2726 g Substanz	31.05 ccm Thiosulfat	= 48.72 % $V_2O_5$
(1 ccm = 0.0045 g $V_2O_5$ )		99.84

Daraus berechnete sich das Verhältnis:

$$\begin{aligned} & K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O \\ &= 0.358 : 0.267 : 0.088 : 0.276 \text{ oder} \\ & 4.07 : 3.08 : 1 : 3.13 \\ & \text{oder für } 3(K_2O, V_2O_5) + K_2O, P_2O_5 + 3aq \end{aligned}$$

die folgenden Werte:

		Berechnet	Gefunden
$4K_2O$	376	33.59	33.66
$3V_2O_5$	547.2	48.89	48.72
$P_2O_5$	142	12.69	12.49
$3H_2O$	54	4.82	4.97

Es ist unmöglich, bereits jetzt ein endgültiges Urteil über die Natur dieser Körper abzugeben: Liegen in ihnen isomorphe Mischungen vor, so müßten die beiden einfach zusammengesetzten Komponenten analoge Konstitution haben, dem Vanadat also, da die

Gegenwart von Metaphosphat ausgeschlossen ist, diejenige  $\text{OV}_{(\text{OH})_2}^{\text{OK}}$  analog dem Phosphat, zukommen.

Ein solches Salz wird von NORBLAD<sup>1</sup> beschrieben. Es verliert allerdings bei 100° schon das Wasser, was aber kein Grund gegen diese Konstitution wäre.<sup>2</sup> Ausgeschlossen ist also eine isomorphe Mischung beider Körper durchaus nicht, nur hätte man dann in den normalen Vanadaten nicht „Meta“vanadate zu erblicken, sondern, trotz des eingangs nach RAMMELSBERG geschilderten, eigenartigen Verhaltens derselben, sie als Analog a der primären Orthophosphate anzusprechen.

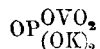
Körper von analoger Konstitution sind im stande, isomorphe Mischungen zu geben. Die Analogie der Konstitution ist aber, so zu sagen, ein rein geometrischer bzw. physikalischer Begriff; sie bezieht sich auf die gleichartige Lagerung der Atome oder Atomgruppen im Molekül, hat aber durchaus nicht immer ein gleichartiges chemisches Verhalten zur Voraussetzung.

Sulfate, Selenate, Chromate, Manganate sind zwar isomorph, sie haben analoge Konstitution, aber die einzelnen Atome im gleichartig aufgebauten Molekül verhalten sich in ihnen in chemischer Beziehung gänzlich verschieden! Während Sulfate den Sauerstoff fest gebunden halten, geben die anderen genannten mit Leichtigkeit 1, 1½ bzw. 2 Atome desselben ab.

Ebenso liegt der Fall bei den Verbindungen  $\text{KH}_2\text{VO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : Bei der ersteren ist das Kaliumatom weit weniger fest gebunden; daher setzen sie sich gegenseitig unter Bildung sauren Vanadats um! Verhindert man aber das Eintreten dieser Reaktion durch Zuführung von Basis, so könnten isomorphe Mischungen beider Körper entstehen, die sich mit Wasser natürlich sofort wieder unter Bildung sauren Vanadats zersetzen müssen.

### C. Gelbe Verbindungen.

Es wurde bereits betont, daß der Körper  $2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5$  als



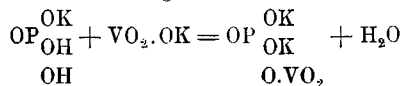
betrachtet werden kann. Die Gelbfärbung desselben spricht gegen die Auffassung desselben als isomorphe Mischung von neutralem Vanadat und Monophosphat.

Es entsteht aus äquimolekularen Mengen von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KVO}_3$  durch direktes Eindampfen in der Siedehitze. Man hat sich

<sup>1</sup> S. Gmelin-Kraut II, 2, 262.

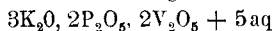
<sup>2</sup> Man vergl. die Äußerungen Blomstrands, *Journ. pract. Chem.* 34, 417.

vorzustellen, dafs hierbei eine vollständige Spaltung des Vanadats in Basis und Säure eintritt und gemäß der Gleichung

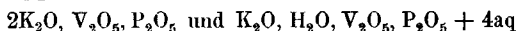


seine Bildung zu stande kommt.

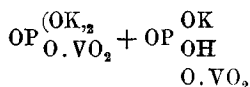
Die ferner erhaltene Verbindung



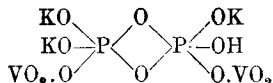
könnte als Doppelsalz der bekannten Komponenten



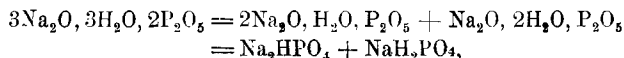
also als



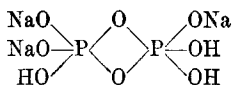
oder atomistisch,



angesehen werden. Sie würde dann vollständig einem von FILHOL und SENDERENS<sup>1</sup> beschriebenen sog. Diphosphat  $3\text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5$  entsprechen, denn es ist



welches „Doppelsalz“ sich atomistisch, in ähnlicher Weise wie die sauren Sulfate,<sup>2</sup> darstellen würde als:



Der Körper  $9\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{P}_2\text{O}_5$  ist wahrscheinlich keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge des oben beschriebenen Dikaliumvanadiumphosphats mit Vanadiumphosphat.

Über die Fortsetzung dieses Teiles der Untersuchungen hoffe ich in Bälde berichten zu können. Die zum Teil unerwarteten Ergebnisse der im Vorstehenden mitgeteilten Arbeit zeigen, von wie verschiedenartigen Gesichtspunkten aus das Gebiet der sogenannten komplexen anorganischen Verbindungen der Bearbeitung bedarf.

*Wissenschaftl. chem. Laboratorium, Berlin N. November 1893.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1893.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **102**, 1391.

<sup>2</sup> Vergl. GRAHAM-OTTO, V. Aufl. **2**, 1, 717.