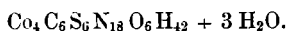


hellroter metallisch glänzender Niederschlag, der aus *cis*-Diisorhodanato-diäthylendiaminrhodanid besteht.

Zur Analyse wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

0.0770 g Sbst.: 0.0434 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.2472 g Sbst.: 0.1388 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1826 g Sbst.: 0.2364 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1194 g Sbst.: 0.1566 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1032 g Sbst.: 21.6 ccm N (18°, 723 mm). — 0.1492 g Sbst.: 32.2 ccm N (23°, 726 mm).



Ber. N 22.94, Co 21.43, S 17.46.

Gef. » 22.96, 23.20, » 21.44, 21.36, » 17.77, 17.63.

Beim Trocknen bei 60° verliert das Salz die drei Moleküle Wasser.

0.5087 g Sbst. verloren 0.0240 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  4.13. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  4.04.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1907.

## 292. Wilhelm Prandtl: Über komplexe Verbindungen des fünfwertigen Vanadins mit vierwertigen Elementen<sup>1)</sup>.

[II. Mitteilung: Verbindungen von Natriumstannat mit Natriumorthovanadat, Natriumorthophosphat und Natriumorthoarsenat.]

(Gemeinschaftlich bearbeitet mit O. Rosenthal.)

[Aus dem Laborat. für Angewandte Chemie der kgl. Universität München.]

(Eingegangen am 15. April 1907.)

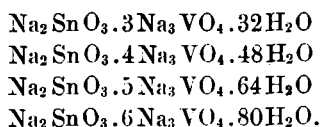
Versetzt man die farblose Lösung von Natriumorthovanadat mit Stannichlorid, so färbt sie sich gelb, ohne daß ein dauernder Niederschlag entsteht, wenn die Flüssigkeit alkalisch oder sauer reagiert. Neutralisiert man sie aber durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bzw. Natronlauge, so fällt ein flockiger, amorpher, gelber Niederschlag aus. Derselbe entsteht auch, wenn man Mischungen von Natriumstannat und Natriumvanadat durch Zusatz von Säuren neutralisiert. Er ist in Säuren und Alkalien leicht löslich und wird schon durch Wasser zersetzt. Versucht man, ihn nach dem Abfiltrieren auszuwaschen, so wird er schleimig und geht teilweise durchs Filter; die trüben Filtrate werden selbst nach langem Stehen nicht klar und enthalten stets, auch nach tagelangem Auswaschen, Vanadin. Bei

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 1305 [1905] und Ztschr. für anorgan. Chem. **53**, [1907]; ferner W. Prandtl, Verbindungen höherer Ordnung zwischen den Oxyden  $\text{RO}_2$  und  $\text{R}_2\text{O}_5$ . Habilitationsschrift, München 1906.

großem Überschuß an Vanadin gefällt, hat der gelbe Niederschlag ungefähr die Zusammensetzung  $3 \text{SnO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder  $4 \text{SnO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Beim Waschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt indes sein Vanadiningehalt stetig ab.

Löst man das gelbe Stannivanadat in heißer, konzentrierter Natronlauge auf, so scheidet die farblose Lösung beim Erkalten bzw. beim Verdunsten weiße, seidenglänzende Nadeln aus, die gleichfalls Zinn, Vanadin und Natrium enthalten. Besonders bemerkenswert ist ihr hoher Gehalt an Krystallwasser; er beträgt durchschnittlich gegen 50%. Dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man Lösungen von Natriumstannat und Natriumorthovanadat vermischt und zur Krystallisation bringt, oder, wenn man Zinndioxyd, Vanadinpentoxyd und Natriumhydroxyd in Silbertiegel zusammenschmilzt, die Schmelze in Wasser löst und die Lösung krystallisieren läßt.

Aus ihrer Bildungsweise, aus ihrer prozentischen Zusammensetzung und aus den Reaktionen ihrer Lösungen ergibt sich, daß die weißen, nadelförmigen Krystalle Verbindungen von Natriumstannat und Natriumorthovanadat vorstellen; sie sollen kurz als Natriumstannatvanadate bezeichnet werden. Ihre Zusammensetzung ist indes keine Konstante. Je nach den Mengenverhältnissen zwischen Stannat und Vanadat in der Mutterlauge und je nach Temperatur und Konzentration der Lösung erhält man zinnreichere oder zinnärmere Krystalle. In den von uns dargestellten Salzen schwankt der Zinngehalt zwischen 5.2 und 11.4%  $\text{SnO}_2$ . Alle bei unseren sehr zahlreichen Versuchen auf irgend einem der oben angegebenen Wege dargestellten Salze lassen sich aber nach ihrer analytisch ermittelten Zusammensetzung in folgende Reihe einordnen:



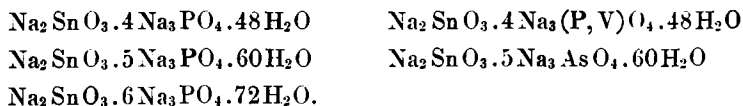
Es kann also 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  mit wechselnden Mengen  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  · 16  $\text{H}_2\text{O}$  verbunden sein. Welches von den obigen Salzen im einzelnen Falle erhalten wird, läßt sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen; im allgemeinen erhält man zwar die zinnreicheren Salze aus Lösungen, die einen großen Überschuß an Stannat und an freiem Natriumhydroxyd enthalten; aber der Zinngehalt läßt sich nicht beliebig steigern. Das zinnreichste Salz, welches wir — nur einmal — erhielten, ist das erste in obiger Reihe. Bei wiederholten Versuchen, es nochmals darzustellen, erhielten wir nur das Salz  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ , obwohl sich aus dessen vanadinfreier Mutterlauge noch große Mengen von Natriumstannat ausschieden.

Häufig erhält man auch Salze, in denen das atomistische Verhältnis zwischen Zinn und Vanadin sich nicht durch einfache ganze Zahlen wiedergeben läßt. Diese Salze müssen als isomorphe Mischungen zweier oder mehrerer Glieder obiger Reihe betrachtet werden. Daß nämlich die einzelnen Glieder der Reihe unter einander isomorph sind, ist zweifellos: man kann sie optisch nicht von einander unterscheiden; alle Salze sind doppelbrechende, wahrscheinlich rhombische, durchsichtige, farblose Nadeln von arragonitähnlichem Habitus. In Übereinstimmung damit ist das Verhältnis zwischen Vanadin und Zinn beim Umkrystallisieren der Salze kleinen Schwankungen unterworfen; jedoch ist die Änderung selbst nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren nicht sehr groß. Gar nie wurde beobachtet, daß ein Salz durch wiederholtes Umkrystallisieren zinnfrei geworden wäre. Das zinnärmste beobachtete Salz hatte die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 6\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$ .

Besonders bemerkenswert ist die große Krystallisationsfähigkeit der Natriumstannatvanadate und ihre Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Bei langsamem Verdunsten verdünnter Lösungen kann man sie in harten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen von beliebiger Größe erhalten. Konzentrierte Lösungen krystallisieren oft tagelang nicht, erstarren aber beim Eintragen eines kleinen Kryställchens augenblicklich zu einer festen Masse.

Die Natriumstannatvanadate verwittern beim Liegen an der Luft und nehmen Kohlensäure auf. Im Vakuum über Schwefelsäure zerfallen die Krystalle zu einem weißen Pulver und verlieren fast ihr gesamtes Krystallwasser. — Mit Metallsalzen geben ihre Lösungen keine einheitlichen Niederschläge.

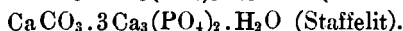
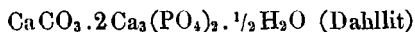
Analoge Kalium- oder Ammoniumstannatvanadate konnten nicht erhalten werden. Dagegen erhält man beim Vermischen von Natriumstannat und Natriumphosphat bzw. -arsenat in alkalischer Lösung oder beim Auflösen von Stanniphosphat bzw. -arsenat in Natronlauge gleichfalls weiße, seidenglänzende Nadeln, die sich in ihrem Aussehen nicht von den beschriebenen Vanadinverbindungen unterscheiden lassen und auch — abgesehen vom Krystallwassergehalt — in ihrer Zusammensetzung mit ihnen übereinstimmen. Auch die Darstellung eines Phosphor und Vanadin enthaltenden Mischsalzes gelang. Die erhaltenen Salze bilden die Reihe:



Ein hierher gehöriges Natriumstannatarsenat wurde übrigens zweifellos schon von E. Haeffely<sup>1)</sup> aus einer Lösung von Stanniarсенat in Natronlauge erhalten; allerdings erkannte Haeffely nicht die wahre Zusammensetzung seines Salzes.

Ein analoges Natriumstannatantimoniat konnte nicht erhalten werden.

Mit den von uns dargestellten Verbindungen von Natriumstannat und Natriumorthovanadat, -phosphat oder -arsenat zeigen zwei Minerale, die als Verbindungen von Calciumcarbonat mit Calciumorthophosphat zu betrachten sind, eine bemerkenswerte Analogie. Es sind dies die Minerale Dahllit,  $\text{CO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{CaO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , und Staffelit,  $\text{CO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ersetzt man den Fluorgehalt des letzteren durch die äquivalente Menge Sauerstoff, was bei der weitgehenden Ersetzbarkeit des Sauerstoffs durch Fluor wohl angängig ist, so lassen sich die Formeln folgendermaßen schreiben:

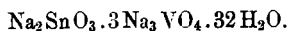


Die Differenz zwischen beiden Verbindungen ist 1 Mol. Calciumorthophosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

### Experimentelles.

1. Versuch. Gelbes Stannivanadat, das viel freies Stannihydroxyd enthielt, wurde mit überschüssiger Natronlauge gekocht. Nach dem Abfiltrieren von dem ungelösten Stannihydroxyd schied die konzentrierte, farblose Lösung kleine, doppelbrechende, parallel auslöschende Nadelchen von Arragonithabitus aus. Sie wurden abgesaugt, mit wäßrigem Alkohol gewaschen und auf porösem Ton einige Stunden an der Luft getrocknet.

0.8085 g Sbst.: 0.0916 g  $\text{SnO}_2$ , 0.4778 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.2277 g Sbst.: 0.1017 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4834 g Sbst.: 0.0551 g  $\text{SnO}_2$ , 10.75 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (1 ccm = 0.00861 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 0.2845 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Ber.  $\text{SnO}_2$  11.21,  $\text{V}_2\text{O}_5$  20.39,  $\text{Na}_2\text{O}$  25.45,  $\text{H}_2\text{O}$  42.95.

Gef. » 11.33, 11.40, » 19.15, » 25.82, 25.71, » 44.66.

2. Versuch. Eine Lösung von Natriumvanadat wurde mit einem so großen Überschuß von Stannichlorid versetzt, daß die Mischung nach dem Neutralisieren mit Natronlauge kein gelöstes Vanadin mehr enthielt. Der gelbe Niederschlag wurde in heißer Natronlauge gelöst und die klare, farblose Lösung von etwas ungelöstem Zinnhydroxyd abgehoben. Es krystallisierten daraus beim Erkalten seidenglänzende

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [4] 10, 290 [1855].

Nadeln. Sie wurden auf dem Platinkonus abgesaugt, einige Male mit wenig kaltem Wasser gedeckt, dann auf Ton an der Luft getrocknet<sup>1)</sup>.

0.5132 g Sbst.: 0.1882 g H<sub>2</sub>O. — 0.4653 g Sbst.: 0.0375 g SnO<sub>2</sub>. — 0.5260 g Sbst.: 0.0416 g SnO<sub>2</sub>, für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 12.15 ccm KMnO<sub>4</sub>-Lösung (1 ccm = 0.00861 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 0.3030 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> · 4 Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> · 48 H<sub>2</sub>O.

Ber. SnO<sub>2</sub> 8.29, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20.10, Na<sub>2</sub>O 23.96, H<sub>2</sub>O 47.65.

Gef. » 8.06, 7.91, » 19.89, » 25.16, » 47.04.

Die Substanz wurde nun umkrystallisiert und nochmals analysiert.

0.6676 g Sbst.: 0.3310 g H<sub>2</sub>O. — 0.5751 g Sbst.: 0.0365 g SnO<sub>2</sub>, für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13.50 ccm KMnO<sub>4</sub>-Lösung (1 ccm = 0.00861 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 0.3211 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.8097 g Sbst.: 0.0506 g SnO<sub>2</sub>, für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 19.10 ccm KMnO<sub>4</sub>-Lösung (1 ccm = 0.00861 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 0.4420 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> · 5 Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> · 64 H<sub>2</sub>O.

Ber. SnO<sub>2</sub> 6.58, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 19.94, Na<sub>2</sub>O 23.08, H<sub>2</sub>O 50.40.

Gef. » 6.35, 6.25, » 20.21, 20.31, » 24.39, 23.85, » 49.58.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation war völlig vanadinfrei und schied Natriumstannat in perlmutterglänzenden Blättchen ab.

0.6763 g Sbst.: 0.0443 g Wasserverlust über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1244 g Glühverlust. — 0.6284 g Sbst.: 0.3314 g SnO<sub>2</sub>, 0.3222 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.8132 g Sbst.: 0.4026 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O · 1 H<sub>2</sub>O.

Ber. SnO<sub>2</sub> 52.87, Na<sub>2</sub>O 21.81, 3 H<sub>2</sub>O 18.99, 1 H<sub>2</sub>O 6.33.

Gef. » 52.74, » 22.40, 21.63, » 18.39, » 6.55.

3. Versuch. Gelbes Stannivanadat, das bei großem Überschuß an Vanadin gefällt worden war, wurde mit heißer Natronlauge behandelt. Die klare Lösung wurde heiß von einem geringen, unlöslichen Rückstand abgehoben und zur Krystallisation stehen gelassen. Der erste Anschuß — seideglänzende Nadeln — wurde mit Hilfe der Pumpe auf dem Platinkonus abgesaugt, einigemal mit kaltem Wasser gedeckt, auf Thon gepreßt und lufttrocken analysiert. Dann wurde die Substanz noch wiederholt umkrystallisiert und jedesmal analysiert.

α) 1. Krystallisation. — 0.7052 g Sbst.: 0.3415 g H<sub>2</sub>O. — 0.5880 g Sbst.: 0.0393 g SnO<sub>2</sub>, für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13.70 ccm KMnO<sub>4</sub>-Lösung (1 ccm = 0.00861 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 0.3247 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.7168 g Sbst.: 0.0489 g SnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entspr. 16.7 ccm KMnO<sub>4</sub>-Lösung, 0.3965 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

β) Nach dem 1. Umkrystallisieren. Große, harte, durchsichtige Prismen.

<sup>1)</sup> Es ist nicht ganz leicht, die Krystalle so zur Analyse vorzubereiten, daß sie weder durch Verwitterung Wasser verloren haben, noch anhaftende Feuchtigkeit enthalten. Die Genauigkeit der Wasserbestimmungen ist deshalb ca. ± 0.5 %.

1.6626 g Sbst.: 0.6653 g Wasserverlust über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum, 0.8044 g Glühverlust. — 0.7608 g Sbst.: 0.0522 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 17.90 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (1 ccm = 0.00861 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 0.4247 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.9481 g Sbst.: 0.0673 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 22.25 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, 0,5257 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

γ) Nach dem 2. Umkrystallisieren. Große, weiße, durchsichtige Krystalle. 0.4683 g Sbst.: 0.2235 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.2675 g Sbst.: 0.5260 g Wasserverlust im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.4985 g Sbst.: 0.0370 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 12.00 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, 0,2853 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.7327 g Sbst.: 0.0541 g  $\text{SnO}_2$ .

δ) Krystallisation aus der Mutterlauge von γ). Feine, weiße Nadeln.

0.5005 g Sbst.: 0.2468 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.0630 g Sbst.: 0.0780 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 24.40 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (Gehalt wie oben). — 0.6756 g Sbst.:  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 15.60 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, 0,3769 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

		Gefunden:							
		α		β		γ		δ	
$\text{SnO}_2$		6.68	6.82	6.86	7.10	7.42	7.38		7.34
$\text{V}_2\text{O}_5$		20.06	20.06	20.26	20.21	20.73		19.76	19.88
$\text{Na}_2\text{O}$		24.12	24.16	24.39	24.22	25.00			24.37
$\text{H}_2\text{O}$		48.43		48.38		47.51			49.31
Wasserverlust im Vakuum		—		40.00		41.50			—
		Berechnet für							
		$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5 \text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 64 \text{H}_2\text{O}$ :				$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4 \text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 48 \text{H}_2\text{O}$ :			
$\text{SnO}_2$		6.58				8.29			
$\text{V}_2\text{O}_5$		19.94				20.10			
$\text{Na}_2\text{O}$		23.08				23.96			
$\text{H}_2\text{O}$		50.40				47.65			

4. Versuch. Gelbes Stannivanadat, das bei einem Überschuß an Vanadat gefällt worden war, wurde mit überschüssiger, konzentrierter Natronlauge, aber nur so viel Wasser versetzt, daß ein dicker, weißer Niederschlag ungelöst blieb; von der Lösung wurde ein Teil abgehoben und zur Krystallisation gebracht (1. Krystallisation). Der weiße Niederschlag wurde durch Zusatz von heißem Wasser gelöst und die klare Lösung abgehoben und gleichfalls krystallisieren gelassen (2. Krystallisation).

I. Erste Krystallisation. Feine, weiße Nadeln. — 0.5519 g Sbst.: 0.2712 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.6526 g Sbst.: 0.0428 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 14.90 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (1 ccm = 0.00861 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 0.3692 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.8172 g Sbst.: 0.3537 g Wasserverlust im Vakuum.

II. Zweite Krystallisation. Feine, weiße Nadeln. — 0.5794 g Sbst.: 0.2855 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.6829 g Sbst.: 0.0509 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 15.60 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, 0.3772 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 1.1486 g Sbst.: 0.5144 g Wasserverlust im Vakuum.

III. Zweite Krystallisation nach dem Umkrystallisieren. Feine, weiße Nadeln. — 0.7297 g Sbst.: 0.3584 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.2785 g Sbst.: 0.0886 g  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 29.80 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, 0.6992 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 1.0038 g Sbst.: 0.4406 g Wasserverlust im Vakuum.

Gefunden:			
	I	II	III
SnO <sub>2</sub>	6.56	7.45	6.93
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19.66	19.67	20.07
Na <sub>2</sub> O	24.69	24.13	23.89
H <sub>2</sub> O	49.14	49.28	49.12
Wasserverlust im Vakuum	43.28	44.78	43.88
Berechnet für			
	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> · 4Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> · 48H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> · 5Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> · 64H <sub>2</sub> O	
SnO <sub>2</sub>	8.29		6.58
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.10		19.94
Na <sub>2</sub> O	23.96		23.08
H <sub>2</sub> O	47.65		50.40
Wasserverlust im Vakuum	—		—

5. Versuch. 15 g SnO<sub>2</sub> wurden mit 25 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 80 g NaOH im Silbertiegel geschmolzen und die Schmelze in Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung schied beim Konzentrieren die bekannten weißen Nadeln aus. Sie wurden nach zweimaligem Umkrystallisieren analysiert.

0.6702 g Sbst.: 0.3464 g H<sub>2</sub>O. — 0.9550 g Sbst.: 0.0498 g SnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entspr. 20.90 ccm KMnO<sub>4</sub> (1 ccm = 0.00914 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 0.4866 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> · 6Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> · 80H<sub>2</sub>O.

Ber. SnO<sub>2</sub> 5.45, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 19.83, Na<sub>2</sub>O 22.50, H<sub>2</sub>O 52.22.

Gef. » 5.21, » 20.00, » 22.26, » 51.69.

6. Versuch. Eine Lösung von Stannichlorid wurde mit überschüssigem Dinatriumphosphat versetzt und die Mischung mit Natronlauge neutralisiert. Das ausfallende voluminöse, weiße Stanniphosphat wurde abgesaugt, ausgewaschen und dann in heißer Natronlauge gelöst. Die von etwas ungelöstem Zinnhydroxyd abgehobene klare, alkalische Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Filz von lauter feinen, seideglänzenden Nadelchen. Sie wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gedeckt und auf porösen Thon gepreßt.

0.6851 g Sbst.: 0.3492 g H<sub>2</sub>O. — 1.0400 g Sbst.: 0.4625 g Wasserverlust im Vakuum. — 0.7109 g Sbst.: 0.0557 g SnO<sub>2</sub>, 0.1808 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0.4088 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.7993 g Sbst.: 0.0619 g SnO<sub>2</sub>, 0.2074 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Gefunden:		
SnO <sub>2</sub>	7.83	7.74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.22	16.55
Na <sub>2</sub> O	25.12	
H <sub>2</sub> O	50.97	
Wasserverlust im Vakuum	44.47	

Berechnet für	
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ :	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ :
$\text{SnO}_2$	8.68
$\text{P}_2\text{O}_5$	16.38
$\text{Na}_2\text{O}$	25.07
$\text{H}_2\text{O}$	49.87
	7.12
	16.79
	24.97
	51.12

Nach einmaligem Umkrystallisieren wurde das Salz etwas zinnärmer und zeigte die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 6\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ .

1.2436 g Sbst.: 0.0802 g  $\text{SnO}_2$ , 0.6882 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.6996 g Sbst.: 0.1857 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.9474 g Sbst.: 0.4929 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.8605 g Sbst.: 0.4027 g Wasserverlust im Vakuum.

$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 6\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{SnO}_2$  6.03,  $\text{P}_2\text{O}_5$  17.08,  $\text{Na}_2\text{O}$  24.90,  $\text{H}_2\text{O}$  51.99.

Gef. » 6.45, » 16.93, » 24.17, » 52.03.

Wasserverlust im Vakuum: 46.80.

7. Versuch. Um ein zinnreicheres Salz zu erhalten, haben wir das nach Versuch 6) dargestellte Stanniphosphat in einem Gemisch von Natriumstannat und Natronlauge aufgelöst. Trotz des höheren Zinngehaltes der Lösung krystallisierte jedoch dasselbe Salz aus wie im vorigen Versuche,

I. 1.3108 g Sbst.: 0.1025 g  $\text{SnO}_2$ , 0.7734 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.7701 g Sbst.: 0.0602 g  $\text{SnO}_2$ , 0.1990 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.8193 g Sbst.: 0.4138 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.7392 g Sbst.: 0.3278 g Wasserverlust im Vakuum.

II. Nach einmaligem Umkrystallisieren. — 0.9341 g Sbst.: 0.0640 g  $\text{SnO}_2$ , 0.2442 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.8173 g Sbst.: 0.0559 g  $\text{SnO}_2$ , 0.4824 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.5933 g Sbst.: 0.3053 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:		
	I	II
$\text{SnO}_2$	7.82	6.85
$\text{P}_2\text{O}_5$	16.48	16.67
$\text{Na}_2\text{O}$	25.77	25.78
$\text{H}_2\text{O}$	50.57	51.46
Wasserverlust im Vakuum	44.35	

Berechnet für	
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ :	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 6\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ :
$\text{SnO}_2$	7.12
$\text{P}_2\text{O}_5$	16.79
$\text{Na}_2\text{O}$	24.97
$\text{H}_2\text{O}$	51.12
	6.03
	17.08
	24.90
	51.99

8. Versuch. Zur Darstellung eines Vanadin und Phosphor enthaltenden Mischsalzes wurde das nach Versuch 6 dargestellte Stanniphosphat unter Zusatz von Vanadinpentoxyd in Natronlauge gelöst. Aus der Lösung krystallisierten feine, weiße Nadeln.

1.1057 g Sbst.:  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 9.35 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (1 ccm = 0.00861 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 0.6347 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 1.9720 g Sbst.:  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspr. 16.55 ccm  $\text{KMnO}_4$ -



Lösung. — 0.8686 g Sbst.: 0.0725 g  $\text{SnO}_2$ , 0.4990 g  $\text{NaSO}_4$ . — 1.0854 g Sbst.: 0.1780 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.7882 g Sbst.: 0.0641 g  $\text{SnO}_2$ , 0.1295 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 1.1351 g Sbst.: 0.5537 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

				Molekular. Verhältnis:
Gefunden	$\text{SnO}_2$	8.35	8.13	1.00
	$\text{P}_2\text{O}_5$	10.46	10.48	1.32
	$\text{V}_2\text{O}_5$	7.28	7.23	0.72
	$\text{Na}_2\text{O}$	25.08	25.09	7.38
	$\text{H}_2\text{O}$	48.82		49.4

Das Mischsalz entspricht also genau der Formel  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{Na}_3(\text{P}, \text{V})\text{O}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ .

9. Versuch. Zur Darstellung eines Natriumstannatarsenates wurde eine Lösung von 50 g Stannichlorid ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) mit einer Lösung von 33 g  $\text{As}_2\text{O}_5$  in Natronlauge versetzt und die Mischung neutralisiert. Ein weißes, flockiges Stanniarсенат fiel erst dann in größeren Mengen aus, als die Lösung mit Chlornatrium gesättigt wurde. Aus der Lösung des Stanniarсенates in Natronlauge krystallisierte ein farbloses, nadelförmiges Salz aus.

0.9432 Sbst.: 0.4315 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.5850 g Sbst.: 0.0395 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.6773 g Sbst.: 0.3482 g  $\text{NaSO}_4$ . — 1.0166 g Sbst.: 0.0702 g  $\text{SnO}_2$ , 0.3161 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .  
 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{SnO}_2$  6.45,  $\text{As}_2\text{O}_5$  24.63,  $\text{Na}_2\text{O}$  22.61,  $\text{H}_2\text{O}$  46.31.

Gef. » 6.75, » 24.47, » 22.46, » 45.75.

» 6.90.

Die Zusammensetzung des Salzes war nach dem Umkrystallisieren unverändert.

0.9575 g Sbst.: 0.4422 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.0442 g Sbst.: 0.0688 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.8585 g Sbst.: 0.4447 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 1.1043 g Sbst.: 0.0744 g  $\text{SnO}_2$ , 0.3714 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{SnO}_2$  6.45,  $\text{As}_2\text{O}_5$  24.63,  $\text{Na}_2\text{O}$  22.61,  $\text{H}_2\text{O}$  46.31.

Gef. » 6.59, » 24.90, » 22.63, » 46.18.

» 6.75.

Versuche, analoge Verbindungen zwischen Carbonaten oder Silicaten und Vanadaten zu erhalten, waren erfolglos. Aus stark alkalischen Lösungen, die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  enthielten, krystallisierte zuerst reines Natriumorthovanadat,  $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , aus, später Gemenge dieses Salzes mit Soda bzw. Natriumsilicat<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Genauere Angaben über die Ausführung der im Vorangehenden enthaltenen Analysen s. bei O. Rosenthal, »Über Verbindungen des vierwertigen Zinns mit fünfwertigem Vanadin, Phosphor und Arsen. Inaug.-Diss., München 1906.