

hellgelbe Emulsion, dann Flockenabscheidung. Sobald deutlicher Chlorgeruch auftritt, wird sofort ausgeäthert, das dunkel orangegelbe Extrakt mit wenig Eiswasser, dann mit normaler Soda, zum Schluß wieder mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, die Ätherlösung zum größten Teil abdestilliert, auf zwei Reagensgläser (a und b) verteilt und in diesen völlig verdunstet. Reaktion der rötlich-gelben Rückstände:

a) Mit etwas Wasser gut verrieben und mit neutraler Jodkalium-Stärkelösung versetzt: fast sofort tiefe Bläuung.

b) Mit Wasser eine Minute gekocht: goldgelbe, fast klare Lösung, beim Abkühlen starke Trübung. Jodkalium-Stärke-Lösung erzeugt keine Bläuung.

Die Erscheinungen sind den beim *o*-Aceto-phenylnitramin beschriebenen (S. 569—573) so ähnlich, daß die Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach bei beiden Nitraminen analog verläuft. Man wird annehmen dürfen, daß im vorliegenden Fall ein Chlorimid obiger Formel entsteht, welches durch kochendes Wasser in gechlorten Nitroamino-benzaldehyd, $C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2).CHO$ und wohl auch etwas $C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2).CHO$ umgelagert wird.

Zürich, Analyt.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.

69. Arthur Rosenheim und Telemach Triantaphyllides¹⁾: Über Salze komplexer Metall-pyrophosphatosäuren.

(Eingegangen am 25. März 1915.)

Über die Neigung der verschiedenen Modifikationen der Phosphorsäure, mit Metallen komplexe Metallphosphatosäuren zu bilden, liegen in der älteren Literatur vielfach zerstreute Einzelbeobachtungen vor, ohne daß es bis in die neuere Zeit hinein versucht wurde, diese Verbindungen systematisch zu untersuchen. Über die Polymerie und Selbstkomplexbildung der Metaphosphorsäuren ist vielfach gearbeitet worden, und es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß viele Metallmetaphosphate komplexe Metallmetaphosphato-Anionen enthalten. Das eigenartige Verhalten des Eisenorthophosphats diente R. F. Wein-

¹⁾ Vergl. T. Triantaphyllides: Über Metallpyrophosphatosalze und die Konstitution der Pyrophosphorsäure. Inaug.-Dissert. Berlin 1915.

land und Fr. Ensgraber¹⁾ zum Ausgangspunkt einer Untersuchung, die zur Isolierung verschiedener Phosphato-ferrisäuren führten.

Im Jahre 1830 beobachtete Stromeyer²⁾, daß viele unlösliche Metall-pyrophosphate in wäßrigen Lösungen von Natriumpyrophosphat leicht löslich sind und Persoz³⁾ stellte später fest, daß in diesen Lösungen viele der sonst üblichen Reaktionen der Metalle ausbleiben. H. Rose⁴⁾ bestätigte dies, indem er fand, daß aus solchen Lösungen weder Mangan noch Aluminium durch Ammoniak oder Ammoniumsulfid gefällt werden. Im Anschluß an die Abhandlung von Persoz, die zahlreiche geistvolle Betrachtungen über die heute durch Komplexbildung erklärbaren Erscheinungen enthält, suchte Fleitmann und Henneberg⁵⁾ sowie gleichzeitig Baer⁶⁾ Doppelsalze der Pyrophosphorsäure zu isolieren. Erstere erhielten eine Reihe von Kupfer-natrium-pyrophosphaten, deren Analysen jedenfalls einer erneuten Prüfung bedürfen. M. Pahl⁷⁾ versuchte Doppelpyrophosphate des Mangans, Zinks, Eisens, Kupfers und Cadmiums darzustellen, erhielt aber ebenfalls keine sicher charakterisierten Verbindungen.

Christensen⁸⁾ beschrieb im Jahre 1883 ein Natriumpyrophosphat-Doppelsalz des dreiwertigen Mangans und erhielt damit, wie die folgende Untersuchung zeigt, in fester Form die erste Verbindung, die unzweifelhaft als Salz einer komplexen Metallpyrophosphatosäure anzusehen ist. In neuerer Zeit endlich hat Pascal⁹⁾ die Lösungen der Pyrophosphate des zwei- und dreiwertigen Eisens in Natriumpyrophosphat, deren anormales Verhalten schon Persoz beobachtet hatte, sehr eingehend untersucht. Er hat dabei die Verbindungen $\text{Na}_6[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ und $\text{Na}_6[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in fester Form isoliert.

Im Folgenden wurden die Doppelpyrophosphate dreiwertiger Elemente, die besonders zu Bildungen komplexer Metallpyrophosphatosäuren neigen, wie sich bei einer Untersuchung der Pyrophosphorsäure zeigte, eingehender studiert.

Mangan-pyrophosphate (Mn^{III}).

Das Natriumsalz, das schon Christensen beschrieben hat, erhält man durch langsames Eintragen einer Lösung von Mn_2O_3 in eisgekühlter konzentrierter Salzsäure in eine kaltgesättigte Lösung

¹⁾ Z. a. Ch. 84, 340 [1914]. ²⁾ Schweiggers Jahrb. 58, 123 [1830].

³⁾ A. ch. [3] 20 [1847]. ⁴⁾ Pogg. Ann. 76, 18 [1849].

⁵⁾ A. 65, 387 [1848]. ⁶⁾ Pogg. Ann. 75, 152 [1848].

⁷⁾ Bl. 19, 115 [1873]. ⁸⁾ J. pr. [2] 28, 24 [1883].

⁹⁾ A. ch. [8] 16, 359 [1909].

von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Jeder einfallende Tropfen der Manganlösung bildet einen violetten, flockigen Niederschlag von Manganipyrophosphat, der sich mit tiefvioletter Farbe wieder löst. Aus der gesättigten Lauge scheidet sich bald ein mikrokristallinischer Niederschlag aus, der aus blaßroten, kleinen Oktaedern besteht und dessen Menge durch Zusatz von Natriumacetatlösung stark vermehrt wird. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird durch siedendes Wasser unter Abscheidung von Mn_2O_3 zersetzt. Die Analyse¹⁾ ergab in Übereinstimmung mit Christensen die Formel



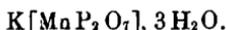
Ber. Na 6.73, Mn 16.08, P_2O_7 50.87, H_2O 26.32.
 Gef. » 6.82, 6.73, » 16.17, 15.99, » 50.67, 51.09, » 26.34, 26.19.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes verwendet man eine Lösung von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Hierbei erhält man bei analoger Arbeitsweise bei niedriger Temperatur erst ein blaßviolettes, mikrokristallinisches Pulver, das unter 10° durchaus luftbeständig ist, über dieser Temperatur aber Wasser abgibt und die hellrote Farbe des Natriumsalzes annimmt. Es liegen hier zwei verschiedene Hydrate vor. Das violette Salz ist ein 5-Hydrat



Ber. K 10.93, Mn 15.36, P_2O_7 48.58, H_2O 25.18.
 Gef. » 10.38, 10.48, » 15.22, 15.19, » 49.10, 48.75, » 25.30.

Das rote Salz ist ein 3-Hydrat.



Ber. K 12.16, Mn 17.07, P_2O_7 54.01, H_2O 16.76.
 Gef. » 11.80, 11.98, » 16.84, 16.86, » 53.92, 53.72, » 17.43.

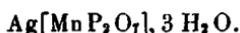
Das entsprechende Ammoniumsalz, aus einer Lösung von $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten, ist ein hellviolettes Krystallpulver. Wesentlich unbeständiger als das Kalium- und Natriumsalz wird es schon durch kaltes Wasser unter Abscheidung von Mn_2O_3 zersetzt.



Ber. NH_4 5.99, Mn 18.27, P_2O_7 57.79, H_2O 17.95.
 Gef. » 5.96, 6.03, » 18.21, 18.12, » 57.88, 57.57, » 18.12.

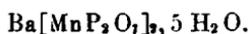
¹⁾ Die Substanz wurde durch Erhitzen mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, wobei die Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Die Lösung dieses Aufschlusses in Wasser wurde mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und dann unter Erhitzen durch Ammoniumpersulfat Mangandioxyd gefällt. In einem Teile des Filtrats wurde die Phosphorsäure durch Magnesiamischung gefällt, aus einem andern Teile durch alkalifreies Bariumoxydhydrat entfernt und nach Ausfällung des überschüssigen Bariums durch Schwefelsäure das Alkali bestimmt.

Suspendiert man das Ammoniumsalz in einer 10-prozentigen Silbernitratlösung, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung von Mn_2O_3 ein. Vielmehr geht die Violettfärbung in eine Rosafärbung des Niederschlages über und derselbe besteht nach 5—6-stündigem Schütteln aus einem einheitlichen Silbersalz, das kugelige Aggregate von mikroskopischen Nadeln bildet. Die Analyse des lufttrocknen Präparates ergab die Formel



Ber. Ag 27.61,	Mn 14.07,	$P_2 O_7$ 44.51,	$H_2 O$ 13.82.
Gef. [» 27.82, 27.55,	» 14.10, 13.91,	» 44.05, 44.23	» 14.03.

Ebenso wurde durch Behandlung des Ammoniumsalzes mit einer 10-prozentigen Bariumchloridlösung ein Bariumsalz als mikrokrySTALLINISCHES rosa Pulver erhalten.



Ber. Ba 20.05,	Mn 16.05,	$P_2 O_7$ 50.77,	$H_2 O$ 13.13.
Gef. » 19.98, 19.93,	» 16.06, 15.93,	» 50.58, 50.73,	» 13.38.

Die Bildung dieser Salze und ihre Eigenschaften zeigen, daß sie unzweifelhaft als Salze einer komplexen Manganipyrophosphorsäure zu betrachten sind. Der physikalische Nachweis der Komplexität des Anions in Lösungen ließ sich bei der geringen Löslichkeit der Verbindungen allerdings nicht führen.

Chrom-pyrophosphate, (Cr^{III}).

Trägt man in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von $Na_2 P_2 O_7$ bei gewöhnlicher Temperatur eine konzentrierte Chromchloridlösung ein, so fällt erst ein amorpher, hellgrüner Niederschlag vom Chrompyrophosphat aus, der sich beim Umrühren wieder löst. Aus der gesättigten Lösung krystallisieren graublaue, mikrokrySTALLINISCHE Tafeln, die zuerst luftbeständig, nach einigen Tagen in ein hellgrünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver übergehen. Die Analysen¹⁾ der Verbindungen ergaben, daß das graublaue Salz ein 8-Hydrat ist.

¹⁾ Zur Bestimmung des Chroms wurden die Verbindungen durch Kochen mit Alkali und Wasserstoffperoxyd zu Chromat oxydiert und nach Zerstörung des überschüssigen Peroxyds das Chromat jodometrisch titriert. Phosphorsäure wurde nach Hydrolyse der Pyrophosphorsäure durch Kochen in Salpetersäure-Lösung durch Molybdänmischung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. Zur Alkalibestimmung wurde Chrom und Pyrophosphorsäure durch Behandlung mit alkalifreiem Bariumoxydhydrat entfernt.

$$\text{Na}[\text{CrP}_2\text{O}_7], 8 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. Na 5.86, Cr 13.26, P₂O₇ 44.24, H₂O 36.64.
 Gef. » 5.62, 5.69, » 13.36, 13.30, » 43.98, 44.38, » 36.74.

Die grüne Verbindung ist ein 5-Hydrat.

$$\text{Na}[\text{CrP}_3\text{O}_7], 5 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. Na 6.80, Cr 15.27, P₂O₇ 51.31, H₂O 26.53.
 Gef. » 6.66, 6.74, » 15.43, 15.32, » 50.88, 51.16, » 26.32.

Das entsprechende Kaliumsalz wurde aus einer Lösung von K₄P₂O₇ als hellgrünes mikrokristallinisches Pulver erhalten.

$$\text{K}[\text{CrP}_2\text{O}_7], 5 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. K 11.02, Cr 14.67, P₂O₇ 48.96, H₂O 25.35.
 Gef. » 10.89, 10.78, » 14.59, 14.63, » 48.76, 48.70, » 25.67.

Das Ammoniumsalz besteht aus graublauen, schönen, mikroskopischen Säulen.

$$\text{NH}_4[\text{CrP}_2\text{O}_7], 6 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. NH₄ 5.12, Cr 14.80, P₂O₇ 49.40, H₂O 30.67.
 Gef. » 5.32, 5.35, » 14.98, 14.73, » 49.38, 49.17, » 30.52.

Alle diese Verbindungen sind ebenso wie die entsprechenden Salze des dreiwertigen Mangans in kaltem Wasser wenig löslich; in siedendem Wasser tritt unter Abscheidung von basischen Chrompyrophosphaten Zersetzung ein. Sie sind, wie sowohl aus der Formel wie aus dem Verhalten hervorgeht, unzweifelhaft Salze einer komplexen Chrom-pyrophosphorsäure, H[CrP₂O₇]. Das komplexe Anion ist aber gegen hydrolytische Einflüsse wesentlich empfindlicher wie das entsprechende manganhaltige Anion: versucht man die Alkaliverbindung mit Metallsalzlösungen, z. B. Bariumchlorid- oder Silbernitratlösung, umzusetzen, so fallen allmählich die Metallpyrophosphate aus und das Chrom geht in Lösung.

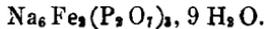
Die Löslichkeit von Aluminium-pyrophosphat in Alkali-pyrophosphatlösungen hat, wie oben angeführt, schon H. Rose beobachtet, der auch feststellte, daß in diesen Lösungen die Ionenreaktionen des Aluminiums ausbleiben. Es gelang auch uns nicht, die in den Lösungen vorhandenen Komplexverbindungen in kristallisierter Form zu isolieren. Die mit Aluminiumpyrophosphat abgesättigten, sehr aluminiumreichen Lösungen ergaben beim Einengen sirupöse Rückstände und schieden beim Umsetzen mit Metallsalzlösungen aluminiumfreie Metallpyrophosphate ab.

Eisen-pyrophosphate (Fe^{III}).

Frisch gefälltes Ferripyrophosphat löst sich den Angaben Pascals entsprechend in größeren Mengen in einer Lösung von Na₄P₂O₇ bei

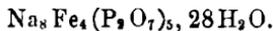
50°. Aus der erhaltenen rötlichgelben Lauge scheiden sich beim Stehen sehr geringe Mengen eines rötlichgrauen Krystallpulvers aus, dessen Ausbeute sich durch Zusatz von Natriumchlorid etwas verbessern läßt. Ließ man die Lauge im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten, so schieden sich größere Mengen grauweißer mikrokrystallinischer Krusten ab. Alle diese Verbindungen enthalten, wie schon die früheren Beobachter festgestellt hatten, das Eisen komplex gebunden: es wird durch Ammoniak nicht gefällt. Andererseits werden sie durch Wasser sehr schnell unter Abscheidung von Eisenpyrophosphat zersetzt, und können deshalb nicht umkrystallisiert werden.

Pascal¹⁾ findet bei der Analyse der rötlich grauen Krystalle Werte, die — allerdings nur annähernd — auf die Formel $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ stimmen. Wir erhielten bei der Analyse zweier verschiedener Darstellungen sehr abweichende Zahlen.



	Berechnet	Gefunden		
		von Pascal	I.	II.
Na	14.78	—	14.06	14.58
Fe	11.96	12.48	15.55	15.06
P_2O_7	55.91	57.65	44.09	57.19
H_2O	17.35	17.80	25.12	13.51

Drei verschiedene Darstellungen der grauweißen Krystallkrusten, die in lufttrocknem Zustande analysiert wurden, ergaben unter einander leidlich übereinstimmende Werte, die annähernd zu folgender Formel führen würden:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Na	10.32	12.23	12.36	12.80
Fe	12.57	13.12	12.56	12.56
P_2O_7	48.82	47.96	47.42	47.35
H_2O	28.28	26.01	27.66	27.29

Endgültige Schlüsse über die Zusammensetzung der in diesen Krystallisationen enthaltenen komplexen Eisenverbindungen kann man aus diesen Ergebnissen natürlich nicht ziehen, zumal man nicht einmal mit Bestimmtheit sagen kann, ob die Krystallisationen homogene Verbindungen oder Gemische sind. Setzt man voraus, daß die komplexe Eisenverbindung entsprechend zusammengesetzt ist, wie die Mangan-

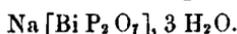
¹⁾ l. c.

und Chromverbindungen: $\text{Na}[\text{FeP}_2\text{O}_7]$, so könnte man die von Pascal und uns aufgestellten Formeln vielleicht folgendermaßen zerlegen:



Wismut-natrium-pyrophosphat.

Stromeyer ¹⁾ beobachtet, daß amorphes Wismutpyrophosphat in einer Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sich wieder auflöst. Diese Angabe, der später Passerini ²⁾ widersprach, fanden wir vollständig bestätigt: wurde eine konzentrierte wäßrige Natriumpyrophosphat-Lösung bei ca. 90° mit amorphem $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ — erhalten durch Fällung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit Wismutnitrat — abgesättigt, so begann nach kurzem Stehen bei derselben Temperatur die Ausscheidung eines reichlichen aus schönen mikroskopischen Säulen bestehenden Niederschlages. Die Analyse ³⁾ des in Wasser nicht löslichen Salzes ergab die Formel



Ber. Na 5.02, Bi 45.31, P_2O_7 37.90, H_2O 11.77.

Gef. » 5.14, 4.92, » 45.21, 45.61, » 38.04, 37.65, » 11.80.

Auch in Lösungen von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ löst sich Wismutpyrophosphat leicht auf; jedoch ließen sich hieraus keine krystallisierten Verbindungen isolieren.

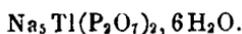
Thallium-natrium-pyrophosphat (Tl^{III}).

Trägt man eine schwach chlorwasserstoffsäure Lösung von Thalliumtrichlorid in Wasser ein, so scheidet sich sofort durch Hydrolyse braunes Tl_2O_3 aus. Verwendet man statt des Wassers eine konzentrierte Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, so bleibt diese Abscheidung aus, ein deutliches Zeichen dafür, daß das dreiwertige Thallium komplex gelöst wird. Sättigt man die Natriumpyrophosphat-Lösung bei 90° möglichst stark mit Thalliumtrichlorid, so krystallisiert bald ein Brei weißer Nadeln aus, die sich mitunter infolge geringer Beimengung von Tl_2O_3 bräunlich färben. Das Salz wird durch Wasser zersetzt; es wurden drei verschiedene Darstellungen untersucht, die zu annähernd übereinstimmenden Analysenwerten ⁴⁾ führten.

¹⁾ l. c. ²⁾ Cimento 9, 84 [1859].

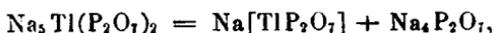
³⁾ Wismut wurde aus salzsaurer Lösung als Bi_2S_3 gefällt, auf dem Gooch-Tiegel filtriert und als solches gewogen.

⁴⁾ Zur Thalliumbestimmung wurde die schwefelsäure Lösung des Salzes in Kaliumjodidlösung eingetragen und die durch Reduktion des drei- zu einwertigem Thallium frei gewordene Jodmenge titrimetrisch bestimmt.



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Na	14.84	15.15	14.88	15.03
Tl	24.32	25.50	24.38	26.49
P ₂ O ₇	44.90	44.76	44.39	45.07
H ₂ O	13.94	14.59	16.35	13.41

Diese Formel läßt sich ähnlich wie die der Eisenverbindung zerlegen:



doch läßt sich natürlich nichts mit Bestimmtheit darüber aussagen, ob die Verbindung als Doppelsalz von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit $\text{Na}[\text{TlP}_2\text{O}_7]$ oder als Natriumsalz einer komplexen Thalliumpyrophosphorsäure $\text{H}_5[\text{Tl}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ aufzufassen ist.

Wäßrige Lösungen von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ nehmen wie das Natriumpyrophosphat reichlich Mengen dreiwertigen Thalliums auf, geben aber keine krystallisierten Verbindungen.

Molybdän-natrium-pyrophosphat (Mo^{III}).

Das Molybdän-3-kalium-6-chlorid ist eine nach den schönen Untersuchungen von A. Chilessoti ¹⁾ leicht zugängliche Verbindung des dreiwertigen Molybdäns. Trägt man dieses Salz in eine auf 80—90° erwärmte Natriumpyrophosphat-Lösung allmählich ein, so nimmt diese nach einander eine gelbliche, grüne und braune Färbung an, und es scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der aus mikroskopischen, in der Durchsicht gelben Prismen besteht. Die Verbindung ist vollständig luftbeständig ²⁾.



Ber. Na 4.53,	Mo 18.86,	P ₂ O ₇ 34.15,	H ₂ O 42.46.
Gef. » 4.54, 4.37,	» 18.68, 18.55,	» 34.10, 34.27,	» 42.68.

Die Beständigkeit dieser Verbindung gab die Veranlassung, auch andre Elemente, deren dreiwertige Form sich leicht höher oxydiert, auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Pyrophosphorsäure hin zu untersuchen. Chlorwasserstoffsäure Lösungen des dreiwertigen Urans erhält man leicht durch Elektroreduktion nach A. Rosenheim und H. Loebell ³⁾. Diese Lösungen sind sehr empfindlich gegen Wasser

¹⁾ R. A. L. [2] 12, II, 67 [1903].

²⁾ Zur Analyse wurde die Substanz durch Eindampfen mit Salpetersäure oxydiert, mit Ammoniak aufgenommen, die Phosphorsäure mit Magnesiainmischung niedergeschlagen und im Filtrat das Molybdän in üblicher Weise als Sulfid gefällt.

³⁾ Z. a. Ch. 57, 234 [1908].

und gehen damit unter Entwicklung von Wasserstoff sofort in Lösungen des vierwertigen Urans über. Dieselbe Reaktion tritt ein, wenn man die Lösung des dreiwertigen Urans in Natriumpyrophosphat-Lösung einträgt, ein Zeichen, daß hier Bildung einer Komplexverbindung nicht eintritt.

Ganz ebenso verhält sich dreiwertiges Titan. Reines Titantrichlorid, das wir der Güte von Dr. Friedrich Meyer verdanken, wird in Natriumpyrophosphat-Lösungen eingetragen unter Entwicklung von Wasserstoff und Oxydation des Titans sofort zersetzt.

Vanadium-pyrophosphat (V^{III}).

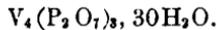
Vanadiumammoniumalaun, $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, wurde nach den Vorschriften von Piccini¹⁾ dargestellt.

Trägt man Krystalle dieser Verbindung in Natriumpyrophosphat-Lösung ein, so fällt zunächst ein flockiger grüner Niederschlag aus, der im Überschuß des Pyrophosphats mit grasgrüner Farbe löslich ist. Die grüne Farbe der Lösung hält sich tagelang unverändert; jedoch sind weder aus dieser Lösung, noch aus den Lösungen in Kalium- und Ammoniumpyrophosphat krystallinische Produkte isolierbar. Engt man die mit dreiwertigem Vanadium gesättigten Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure ein, so erstarrten sie zu grünen, glasigen Massen, deren Analyse sich erübrigte.

Die Beständigkeit der grünen Lösung gegen Luftsauerstoff, die sie von der sonstigen Empfindlichkeit der Lösungen des dreiwertigen Vanadiums vollständig unterscheidet, beweist, daß auch hier unzweifelhaft Komplexbildung eingetreten ist.

Da Phosphate des dreiwertigen Vanadiums bisher noch nicht bekannt sind, so wurde der flockige grüne Niederschlag, der bei Zusatz von Alkalipyrophosphat-Lösungen zu überschüssigem Vanadiumalaun entsteht, abgesaugt, mit Wasser, in dem er vollständig unlöslich ist, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das grüne, amorphe Pulver ist unbegrenzt beständig an der Luft.

Die Analyse²⁾ der lufttrocknen Substanz ergab die Formel:



Ber. V	16.18,	P ₂ O ₇	41.20,	H ₂ O	42.62.
Gef. »	16.09, 16.28,	»	41.06, 41.40,	»	42.85.

¹⁾ Z. a. Ch. 11, 106 [1896].

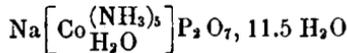
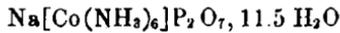
²⁾ Zur Analyse wurde ein Teil in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Permanganat bis zu fünfwertigem Vanadium titriert, dann die Lösung zu nochmaliger Kontrolle mit Schwefeldioxyd zu vierwertigem Vanadium reduziert und abermals titriert. Zur Phosphorsäurebestimmung wurde ein Teil in Salpetersäure gelöst und zuerst mit Ammoniummolybdat gefällt und der Niederschlag alsdann in Ammoniak gelöst und mit Magnesia-Mixtur umgefällt.

Kobalt-pyrophosphate (Co^{III}).

Wurde das Sulfat des dreiwertigen Kobalts, das durch Elektrooxydation nach bekannten Vorschriften dargestellt wurde, in überschüssige Alkalipyrophosphat-Lösung eingetragen, so entstand eine tiefgrüne Lösung, die in der Farbe vollständig der komplexen Kobaltioxalate glich und die außerordentlich beständig ist. Die in ihr unzweifelhaft enthaltene Komplexverbindung konnte jedoch nicht isoliert werden. Versuchte man, ebenso wie beim Vanadiumpyrophosphat, den zuerst entstehenden amorphen Niederschlag des Kobaltipyrophosphats zu isolieren, so begann derselbe sich schon in der Lösung unter Sauerstoff-Abgabe zu zersetzen und ging beim Trocknen sehr schnell in Kobaltopyrophosphat über.

Wird das dreiwertige Kobalt durch Anlagerung von Ammoniakmolekülen in den Amminen beständiger, so erhält es, wie schon durch frühere Arbeiten bekannt ist, die Fähigkeit, mit Pyrophosphaten wohlcharakterisierte schwer lösliche Salze zu bilden. Diese Pyrophosphate sind vollständig analog zusammengesetzt, wie die oben beschriebenen Pyrophosphate des dreiwertigen Mangans, Chroms usw. und sind für dreiwertige Komplex-Kationen, z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{III}$ oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{III}$ so charakteristisch, daß pyrophosphorsaure Alkalien ausdrücklich als qualitative Reagenzien für sie angewandt werden.

Jörgensen¹⁾ hat die beiden Natriumsalze:



dargestellt und sogar die dazu gehörigen freien Säuren:



isolieren können.

Die Darstellung der Kobalt-hexamminsalze wurde wiederholt und die Angaben Jörgensens erwiesen sich, wie vorausszusehen war, in allen Punkten als durchaus zutreffend.

Diese Verbindungen enthalten, wie aus ihrer Analogie mit den oben beschriebenen Salzen 3-wertiger Elemente gefolgert werden darf, komplexe Kobalt-hexammin-pyrophosphato- und Kobalt-aquo-pentammin-pyrophosphato-Anionen. Die Komplexe sind ähnlich unbeständig, wie z. B. das Chrompyrophosphato-Anion: bei Versuchen, durch Umsetzung der Natriumsalze mit Silbernitrat oder

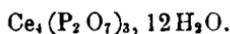
¹⁾ J. pr. [2] 23, 252 [1880]; 31, 86 [1885]; 35, 443 [1886].

Bariumchlorid ein Silber- bzw. Bariumsalz zu erhalten, fiel Silber- bzw. Bariumpyrophosphat aus, und es entstand das Kobalti-hexaminnitrat bzw. -chlorid.

Cer-pyrophosphat (Ce^{III}).

Ebenso wie die bisher behandelten Pyrophosphate der 3-wertigen Elemente verhalten sich die Pyrophosphate der seltenen Erden: auch sie sind in Lösungen von Alkalipyrophosphaten unter Komplexbildung löslich. Die gesättigten Lösungen erstarren beim Einengen zu amorphen, glasigen Massen, aus denen besser charakterisierte Salze nicht isoliert werden konnten.

Cerpyrophosphat wurde durch Fällung von Natriumpyrophosphat mit Cernitratlösung als amorphes Pulver erhalten. Die Analyse der lufttrocknen Substanz führte zu der Formel



Ber. Ce 43.19,	P ₂ O ₇ 40.18,	H ₂ O 16.63.
Gef. » 43.07, 42.80,	» 39.97, 39.78,	» 16.95.

Das Cerpyrophosphat ist in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich und unterscheidet sich dadurch vom Thoriumpyrophosphat. Auf diese Tatsache begründeten R. J. Carney und E. D. Campbell¹⁾ neuerdings eine quantitative Bestimmungsmethode für Thorium in Monazit-sand, die bei einer Nachprüfung sich ausgezeichnet bewährte²⁾.

Vorstehende Versuche beweisen, daß die Pyrophosphate der meisten dreiwertigen Elemente in Lösungen von Alkalipyrophosphaten komplexe Anionen der Zusammensetzung



bilden, deren Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Einflüssen je nach der Natur des Metalles natürlich eine verschiedene ist.

Es wurde bisher meistens behauptet, daß in der Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, nur entweder 2 oder 4 Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar seien, und daraus wurden Schlüsse auf die symmetrische Konstitution der Säure gezogen. Die vorliegenden Beobachtungen, nach denen 3 Wasserstoffatome der Säure durch ein Metall und eines durch ein anderes oder wie in $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{P}_2\text{O}_7]$ und



gar nicht ersetzt wird, machen unserer Meinung nach diese Voraussetzung hinfällig.

¹⁾ Am. Soc. 6, 1184 [1914]. ²⁾ Triantaphyllides, Dissertation, S. 36.

