

chen, um einen passenden Cylinder richtig calibriren zu können. Alles in Allem genommen dürfte diese Methode Solchen, die häufig Essigwerthbestimmungen zu machen haben, wohl zu empfehlen sein.

Geseke, 8. December 1877.

540. B. W. Gerland: Ueber die Sulfate des Vanadtetroxyds.

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die Angaben, welche ich bereits der Gesellschaft vorgelegt (diese Berichte IX, 869—872) habe, kann ich nun durch Nachfolgendes ergänzen.

Die Verbindung: $V_2O_4, 2SO_3$ (Vanadylosulfat: $V_2O_2, 2SO_4$) scheidet sich aus der Lösung des Tetroxydes in viel überschüssiger Schwefelsäure als schmutzig grünblaues, sandiges Pulver ab, wenn dieselbe nach dem Eindampfen längere Zeit auf den Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt wird. Sie ist in kaltem und kochenden Wasser unlöslich, ebenso in Salzsäure und Schwefelsäure; selbst beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur unter Druck gehen nur Spuren in Lösung. Eine Probe dieses Salzes war mit Wasser im Glasrohr eingeschmolzen 98 Stunden auf 150° und darauf 14 Stunden auf 170° erhitzt und das Wasser war dadurch nur schwach gebläut, indem dasselbe nur eine verschwindend kleine Menge aufgenommen hatte. Salpetersäure wirkt auf das Vanadylosulfat oxydirend. Durch längeres (12stündiges) Erhitzen im Bleibad (auf circa 400°) wird die Verbindung ohne Aenderung der Zusammensetzung rein grünblau; in diesem Zustand wird sie vom Wasser nach 36stündigem Behandeln bei 130° vollständig gelöst. Die Lösung ist klar, prachtvoll tief blau und je nach der Menge des angewandten Wassers syrupartig bis dünnflüssig. Sie ist selbst in grosser Verdünnung im geschlossenen Glasrohr bei höherer Temperatur unveränderlich. Meine frühere, diesem widersprechende Angabe (l. c. Seite 872) war veranlasst durch eine Ausscheidung, welche theils durch Einwirkung auf das Rohr, welches zufällig aus Bleiglas bestand, theils durch eine Verunreinigung des Sulfates verursacht war.

Diese Lösung trocknet über Schwefelsäure sehr langsam ein; nach Wochen hinterbleibt eine harte, harzartige, durchsichtige Masse. Dieselbe, mit Wasser oder besser verdünntem Alkohol befeuchtet, verwandelt sich in getrockneter Luft im Verlaufe einiger Wochen vollständig in ein Conglomerat strahliger Krystalle von schön blauer Farbe, denen zufolge der Analyse die Formel $V_2O_2, 2SO_4, 7H_2O$ zukommt.

0.2507 Gr. der Krystalle gaben 0.1015 Gr. V_2O_5 oder 40.48 pCt. V_2O_5 , 0.3723 Gr. einer anderen Darstellung gaben 0.1506 Gr. V_2O_5

oder 40.45 pCt. V_2O_5 ; im Mittel 40.465 pCt. V_2O_5 , entsprechend 36.92 pCt. V_2O_4 .

Berechnet für $V_2O_2 \cdot 2SO_4, 7H_2O$:

V_2O_4	36.81
$2SO_3$	35.35
$7H_2O$	27.84
	100.00

Dieselbe Verbindung erhielt Czor (Journ. of the Chem. Soc. 1876 vol. II. 456) durch Behandlung des sauren Sulfats mit absolutem Alkohol.

An feuchter Luft nehmen diese Krystalle Wasser auf unter bedeutendem Anschwellen, die Masse wird locker und ihre Farbe heller. Die Zusammensetzung entspricht nun der Formel:



0.2699 Gr. Substanz gaben 0.0879 Gr. V_3O_5 oder 52,57 pCt. V_2O_5 , entsprechend: 29.72 pCt. V_2O_4 .

Berechnet für $V_2O_2 \cdot 2SO_4, 10H_2O$:

V_2O_4	29.72
$2SO_3$	28.55
$13H_2O$	41.73
	100.00

Diese Krystalle zerfliessen in mit Wasserdampf geschwängelter Luft zu einem blauen Syrup, und verwittern unter Weisswerden in trockener Luft.

Ein Salz entsprechend der Formel:



hildete sich 1) in zolllangen, verwachsenen, tief blauen Krystallen in einer grösseren Menge von Lösung des oben erwähnten amorphen Sulfates, welche monatelang lose bedeckt im Laboratorium gestanden hatte, und 2) aus dem amorphen Sulfate durch Befeuchten desselben mit Wasser nach mehrwöchentlichem Verweilen im Laboratorium. Die 10 Mol. H_2O sind nicht mit gleicher Energie gebunden; beim Erhitzen auf 100° entweichen $5H_2O$ ziemlich rasch, weitere $2H_2O$ sehr langsam bei derselben Temperatur, während die letzten $3H_2O$ selbst bei 130° noch nicht ausgetrieben werden.

1) 0.3715 Gr. hinterliessen 0.1350 Gr. V_2O_5 oder 36.34 pCt. V_2O_5 , entsprechend 33.15 pCt. V_2O_4 .

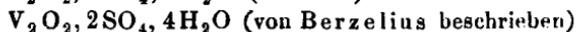
2) 0.4986 Gr. erlitten Gewichtsverlust

bei 100° in 2 Stunden	0.0853	oder	17.10	pCt.
- weiteren 5 Stunden	0.0303	-	6.08	-
- - 8 -	0.0111	-	2.23	-
bei 130° - - 4 -	0.0048	-	0.96	-

hinterliessen 0.1792 Gr. V_2O_5 oder 35.94 pCt. V_2O_5 , entsprechend 32.79 pCt. V_2O_4 .

	Gefunden.		Berechnet.
V_2O_4	33.15	32.79	32.88
$2SO_3$	—	31.49	31.58
$5H_2O$	—	18.15	17.77
$2H_2O$	—	7.26	7.11
$3H_2O$	—	10.31	10.66
	100.00		100.00

Es sind demnach folgende 5 Verbindungen des Vanadylosulfat mit Wasser bekannt:



Sie sind sämmtlich krystallinisch, jedoch gelang es nicht Krystalle herzustellen, die eine Bestimmung zugelassen hätten.

Saure Vanadylo-Sulfate.

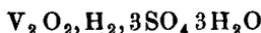
In diesen Berichten IX, Seite 870 habe ich ein sehr lösliches Vanadylosulfat beschrieben, welches durch starken Alkohol aus der concentrirten, freie Säure enthaltenden Lösung abgeschieden wurde. Czor (l. c.) bestreitet diese Ausfällung auf Grund seiner, bereits von Berzelius gemachten Beobachtung, wonach die sauren Sulfate durch Behandlung mit absolutem Alkohol in die neutrale Verbindung überführt werden und erklärt das Resultat meiner Analyse mit den Worten: „es erscheint wahrscheinlich, dass Gerland nicht lange genug ausgewaschen hat um alle Schwefelsäure zu entfernen.“ Er hat dabei unberücksichtigt gelassen, sowohl meine Angabe: „nach wiederholtem Durchkneten mit frischen Mengen von Alkohol, nimmt letzterer keine blaue Farbe mehr an, enthält aber immer unbestimmbare Mengen von Schwefelsäure,“ als auch den Unterschied in der Wirkung von starkem Alkohol auf die Lösung und von absolutem Alkohol auf das saure Sulfat. Die Zersetzung findet auch nicht so rasch statt, wie man aus der Abhandlung schliessen könnte, wie ein früherer Paragraph derselben in dem Satze: „diese krystallinischen Pulver ($V_2O_2, H_2, 3SO_4, 4H_2O$ und $V_2O_2, H_2, 3SO_4, 6H_2O$) sind kaum in absolutem Alkohol löslich“ andeutet und die Angaben von Berzelius ausdrücklich hervorheben.

Eine Lösung von Vanadtetroxyd in viel überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit auf ca. 120^0 erhitzt, setzt eine reichliche Menge zu Krusten vereiniger, kleiner, blauer, durchsichtiger Krystalle ab. Dieselben sind höchst zerfliesslich und gehen bei Berührung mit Wasser, Alkohol oder Aether unter lebhafter Bewegung theils in Lösung, theils in kleine silberglänzende Schüppchen über. Die Kry-

stalle konnten nicht rein erhalten werden; wenn nicht grosse Vorsicht angewendet wurde, war denselben saures Vanadidsulfat ($V_2H_2, 4SO_4, 2H_2O$) beigemischt, welches bei Behandlung mit kochendem Wasser ungelöst bleibt. Die Krystallkrusten wurden zerdrückt zwischen Ziegeln über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen:

1) 0.5324 Gr.	gaben	$PbSO_4$	1.0729	und	V_2O_5	0.1847 Gr.
2) 0.7565 -	-	-	1.5443	-	-	0.2532 -
0.8369 -	-	H_2O	0.1335	Gr.		
V_2O_4	31.65	entsprechend	1 Mol.	30.53	entsprechend	1 Mol.
SO_3	53.20	-	3.50 Mol.	53.89	-	3.67 Mol.
H_2O	15.15	-	4.43	15.95	-	4.83 -
	<u>100.00</u>			<u>100.37.</u>		

Die Zusammensetzung dieser Krystalle scheint demnach der Formel:



zu entsprechen.

Die oben erwähnten Schüppchen, welche aus dieser Verbindung durch Behandlung mit kaltem Wasser entstehen, lösen sich in der Kälte nur sehr langsam, aber rasch in kochendem Wasser und zerfliessen an der Luft erst im Verlauf von ein oder zwei Tagen; sie besitzen lebhaften Glanz und blassblaue Farbe. Unter starker Vergrösserung erscheinen sie als quadratische Tafeln, die nach ihrem Verhalten in polarisirtem Lichte keine optische Hauptachse haben und somit als verwachsene Würfel zu betrachten sind. Sie wurden mit Wasser, verdünntem Alkohol, darauf mit starkem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

Der Gewichtsverlust bei 130° beträgt nur 0.8 pCt.

1) 0.6870 Gr.	Substanz gaben	$PbSO_4$	1.3486	und	V_2O_5	0.2728
1.0728 -	-	H_2O	0.1365			
2) 0.7730 -	-	Gewichtsverlust bei 160°	0.0537 Gr.			
		(= 6.94 pCt. H_2O)				
0.6229 -	-	$PbSO_4$	1.2133			
3) 0.3278 -	-	V_2O_5	0.1280			
0.5066 -	-	PbS_4	0.9877.			

	Gefunden.		Berechnet für	
			$V_2O_2, H_2, 3SO_4, 2H_2O.$	
V_2O_4	36.23	—	35.62	36.18
SO_3	51.83	51.42	51.47	52.10
H_2O	12.72	—	—	11.72
	<u>100.78</u>			<u>100.00</u>

Dieselbe Verbindung ($V_2O_2, H_2, 3SO_4, 2H_2O$) bildet sich reichlicher direct aus der viel Schwefelsäure enthaltenden Lösung des

Vanadtetroxydes, wenn dieselbe mehrere Stunden auf 140—160° erhitzt wird. Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass sie bereits fertig gebildet in den besprochenen Krystallkrusten eingeschlossen ist. Die Schüppchen wurden von der sauren Lösung durch Absaugen und Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether getrennt, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet analysirt.

Es hatte sich eine kleine Menge des Vanadidsulfates



wahrscheinlich unter dem Einflusse von Staub gebildet, welches bei der Auflösung in heissem Wasser sich abschied, auf einem gewogenen Filter gesammelt und bestimmt wurde.

0.9710 Gr. Substanz gaben: Unlösliches ($\text{V}_2\text{H}_2, 4\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) 0.0073 Gr. PbSO_4 1.8923 Gr. V_2O_4 35.65 pCt.

0.6424 Gr. Substanz gaben V_2O_5 0.2543 Gr. SO_3 51.45 pCt.

Dieses saure Vanadylosulfat besitzt, wie viele andere Vanad-Verbindungen im hohen Grade die Eigenschaften, andere Salze, die sich in der Lösung befinden, bei seiner Ausscheidung mit nieder zu reissen. Wird z. B. zur Darstellung das mit Kalium verunreinigte Vanadpentoxyd, wie es durch Fällen von Kaliumvanadat mit Chlorammonium erhalten wird, verwandt, so findet sich der grösste Theil des Kaliums in Verbindung mit den Schüppchen und lässt sich nicht durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol von denselben trennen. Der Einfluss, welchen diese kleine Menge Kalium auf die Bildung sowohl wie die Eigenschaften der Verbindung ausübt, ist unverkennbar, erstere erfolgt rascher und liefert eine reichere Ausbeute, welche der lösenden Wirkung des Wassers auffallend besser widersteht wie das reine Salz. Aehnlich dem Kalium verhält sich Calcium und Eisen und wahrscheinlich auch viele andere Metalle. Das Material für die folgenden Analysen wurde wie oben angegeben dargestellt, gereinigt und getrocknet.

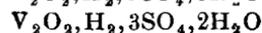
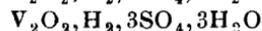
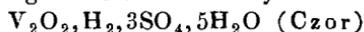
1) 1.0219 Gr. Substanz geben PbSO_4 2.0288 Gr. V_2O_5 0.4025 Gr. K_2SO_4 0.0184 Gr. CaSO_4 0.0065 Gr.

2) Aus Ca freiem Rohmaterial dargestellt. 0.8046 Gr. Substanz gaben BaSO_4 1.1757 Gr. V_2O_5 0.3060 Gr. K_2SO_4 0.0262 Gr.

Gefunden.

V_2O_4	35.93	34.69
SO_3	52.41	50.17
CaO	0.26	—
K_2O	0.97	1.76

Es sind also folgende 3 saure Vanadylosulfate bekommt:



Doppelsalze des Vanadylosulfates. Um die Verbindungen, welche für 1 Mol. V_2O_4 3 Mol. SO_3 enthalten, als saure Salze zu charakterisiren, habe ich versucht Doppelsalze darzustellen. Nach den oben angeführten Erfahrungen liess sich erwarten leicht zu einem Kaliumvanadylosulfat zu gelangen; es wurden daher äquivalente Mengen von K_2SO_4 und V_2O_4 mit viel überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit erhitzt und zwar für 1) auf 180 — 200°, für 2) auf 120°. Nach dem Erkalten wurde die Lösung abgossen und das ausgeschiedene Salz durch successives Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether, Pressen und Trocknen über Schwefelsäure für die Analyse vorbereitet.

1) 1.0035 Gr. Substanz gaben $PbSO_4$ 1.7917 Gr. V_2O_5 0.3596 Gr. K_2SO_4 0.0870.

2) 0.6448 Gr. Substanz gaben $PbSO_4$ 1.1117 Gr. V_2O_5 0.2318 Gr. K_2SO_4 0.1203.

Berechnet.		I.		II.	
V_2O_4	32.69 pCt.	1 Mol.		32.79 pCt.	1 Mol.
SO_3	47.13 -	3.00 Mol.		45.61 -	2.89 Mol.
K_2O	4.69 -	0.25 -		10.08 -	0.54 -
H_2O (Diff.)	15.49 -	4.11 -		11.62 -	3.28 -
	100.00			100.00.	

Diese Kryställchen bestanden folglich nicht aus einer reinen Verbindung; die Analysen weisen aber nach, dass Kalium in die Verbindung ohne das Verhältniss von V_2O_4 und SO_3 zu stören, demnach als Vertreter von Wasserstoff eingetreten ist.

Weitere Versuche wurden in der früher angegebenen Weise (diese Berichte IX, S. 871) angestellt. Die Salze $V_2O_2, H_2, 3SO_4, 3H_2O$ und K_2SO_4 wurden zu äquivalenten Mengen in Wasser gelöst; in getrockneter Luft setzte die gemischte Lösung nach einigen Tagen eine bläulich weisse, amorphe Masse ab, die abgepresst, mit verdünntem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser aufgelöst wurde. Diese blaue Lösung trocknete an der Luft zu einer bläulichen, harzartigen Masse ein, in der sich keine Krystalle erkennen liessen; sie wurde mit wenig Wasser fein gerieben, abgepresst, mit kleinen Mengen Wasser abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ich habe dieses Verfahren mit kleinen Abänderungen wiederholt angewandt und Substanzen erhalten, deren Analysen folgende Zahlen geben:

1) 0.5036 Gr. Substanz gaben $BaSO_4$ 0.6764 Gr. V_2O_5 0.1183 Gr. K_2SO_4 0.1958 Gr.

2) 0.6290 Gr. Substanz gaben $BaSO_4$ 0.8397 Gr. V_2O_5 0.1629 Gr. K_2SO_4 0.2695 Gr.

3) Die gemischten concentrirten Lösungen von $V_2O_2, H_2, 3SO_4, 2H_2O$ und K_2SO_4 schieden undeutliche Krystalle aus, diese wurden abgepresst und mit wenig Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen. Ihre wässerige Lösung

hinterliess nach dem Abdampfen einen blauen, harzartigen Rückstand ohne jede Spur von Krystallisation. Der Luft ausgesetzt wird er erst nach mehreren Tagen feucht.

0.5016 Gr. Substanz gaben: PbSO_4 0.7951 Gr. V_2O_5 0.1151 Gr. K_2SO_4 0.2162.

Berechnet für

V_2O_4	21.43 pCt.	1 Mol.	23.59 pCt.	1 Mol.
SO_3	39.29 -	3.82 Mol.	45.83 -	4.04 Mol.
K_2O	21.03 -	1.73 -	23.18 -	2.09 -
H_2O (Diff.)	18.25 -	7.79 -	7.40 -	2.86 -
	<u>100.00 pCt.</u>		<u>100.00 pCt.</u>	

Berechnet für

V_2O_4	20.93 pCt.	1 Mol.
SO_3	41.85 -	4.16 Mol.
K_2O	23.40 -	1.97 -
H_2O (Diff.)	13.82 -	6.11 -
	<u>100.00 pCt.</u>	

Die Analysen zeigen, dass keine einheitliche Substanz auf diesem Wege zu erhalten ist; sie beweisen aber auch, dass mit dem Eintritt von Kali das Verhältniss der Schwefelsäure sich vermindert und gegen Erwarten erst ein neutrales Salz resultirt, wenn auf 1 Mol. V_2O_5 2 SO_4 2 Mol. K_2SO_4 vorhanden sind.

4) 1 Mol. V_2O_5 , H_2 , 3 SO_4 , 3 H_2O und 2 Mol. KCl in heissem Wasser gelöst, die concentrirte Lösung mit Alkohol gefällt; der Niederschlag gepresst und gewaschen. Die Lösung desselben hinterlässt nach dem Abdampfen über Schwefelsäure eine hellblaue, honigartige Masse, welche frei von Chlor ist. 1.0906 Gr. Substanz gaben

PbSO_4 1.5708 V_2O_5 0.2415 K_2SO_4 0.2366.

5) Ferner wurde das neutrale Sulfat ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_4$) mit K_2SO_4 zu gleichen Molekülen in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag hatte nach dem Abpressen, Waschen mit schwachem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung:

1.0212 Gr. Substanz gaben:

BaSO_4 1.1940 V_2O_5 0.2575 K_2SO_4 0.3135

Berechnet für

V_2O_4	20.20 pCt.	1 Mol.	23.00 pCt.	1 Mol.
SO_3	38.03 -	3.91 Mol.	40.14 -	3.64 Mol.
K_2O	11.73 -	1.02 -	16.60 -	1.28 -
H_2O (Diff.)	30.04 -		20.26 -	8.15 -
	<u>100.00 pCt.</u>		<u>100.00 pCt.</u>	

Auch diese Darstellungsweisen hatten somit kein günstigeres Ergebniss erzielt.

Die Dialyse zersetzt das Doppelsalz rasch und zwar durchdringt das Vanadylosulfat ungleich schneller die Membrane als das Kalium-

sulfat. Es wurden V_2O_5 , $2SO_3$ und K_2SO_4 zu gleichen Molekülen in Wasser gelöst und so auf das Pergamentpapier gebracht. Die Flüssigkeit auf dem Dialysator stieg rasch um 14 Mm. und drohte überzufließen. Das äussere Wasser hatte sich indessen stark gefärbt. Die Analyse desselben ergab:

$PbSO_4$	1.6591	V_2O_5	0.4200	K_2SO_4	0.1232
	Berechnet.				
V_2O_4	0.3832	Gr.		1	Mol.
SO_3	0.4378	-		2.38	Mol.
K_2O	0.0666	-		0.31	-

Natrium- und Magnesium-Vanadylosulfat habe ich darzustellen versucht, aber ohne Erfolg. Die Lösungen äquivalenter Mengen Vanadylosulfat und Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat scheiden beim Erkalten oder nach dem Concentriren die letzteren Salze in ihren bekannten Krystallformen aus.

Dialyse des sauren Vanadylosulfats. Da die Versuche, Doppelsalze zu bilden, nicht den erwünschten Erfolg hatten, habe ich das Verhalten des sauren Vanadylosulfates auf dem Dialysator untersucht. Nach den hier folgenden Analysen wird in der That diese Verbindung zersetzt, indem ihre Lösung Schwefelsäure verliert.

1) 1 Gr. der Verbindung V_2O_5 , H_2SO_4 , $3SO_3$, $3H_2O$ in 7 Cc. Wasser wurde auf den Dialysator gebracht und auf 15 Cc. Wasser schwimmen gelassen. Auf dem Dialysator verbliebene Lösung enthielt:

$BaSO_4$	0.3984	Gr.	entsprechend	SO_3	0.1367	2.64	Mol.
V_2O_5	0.1180	-	-	V_2O_4	0.1078	1	Mol.

Äusseres Wasser

$BaSO_4$	0.5412	Gr.	entsprechend	SO_3	0.1858	3.28	Mol.
V_2O_5	0.1293	-	-	V_2O_4	0.1179	1	Mol.

2) 2 Gr. desselben Salzes in 10 Cc. Wasser gelöst, in 20 Cc. Wasser dialysirt.

Das erste Wasser enthielt

$V_2O_4 = 9.0$ Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.003301 Sauerstoff)
entsprechend V_2O_4 0.3094 Gr. 1 Mol.

$BaSO_4$ 1.4234 Gr. entsprechend SO_3 0.4888 - 3.29 Mol.

Das zweite Wasser enthielt:

V_2O_5 0.1439 Gr. $BaSO_4$ 0.6161 Gr.
entsprechend V_2O_4 0.1312 Gr. 1 Mol.
 SO_3 0.2115 - 3.35 Mol.

Die Lösung vom Dialysator enthielt:

$V_2O_4 = 6.0$ Cc. Permanganatlösung V_2O_4 0.2062 Gr. 1 Mol
 $BaSO_4$ 0.7542 Gr. SO_3 0.2589 - 2.61 Mol.

Macclesfield, October 1877.