

Zusammensetzung der Masse, welche durch HCl

	1) zersetzt:	2) nicht zersetzt wird:
Si O ₂	32.24	56.66
Fe O	28.41	23.55
Mg O	30.53	20.84
Mn O	0.20	0.003
Na ₂ O	0.43	—
K ₂ O	0.09	—
Fe	0.70	—
Ni	0.17	—
Fe S = 6.78 } Fe = 4.31		—
	S = 2.47	—
Cr ₂ Fe O ₄	—	0.11
Phosphor	—	Spur
	99.55	101.163.

Belgrad, Chem. Laboratorium an der Fürstl. Serb. Hochschule,
1/13. December 1877.

23. B. W. Gerland: Ueber die Sulfate des Vanadpentoxydes.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Berzelius hat bereits zwei Verbindungen des Vanadpentoxydes mit Schwefeltrioxyd $V_2 O_5 \cdot 3 SO_3$ und $V_2 O_5 \cdot 2 SO_3$ beschrieben und ausserdem noch eine basische und eine übersaure erwähnt.

Das Vanadpentoxyd wird, je nach seiner Darstellung, von Schwefelsäure mehr oder weniger rasch aufgenommen. Das geschmolzene krystallinisch erstarrte Oxyd löst sich nur sehr langsam, während das durch Rösten des Ammonium-Vanadates erhaltene krystallinische Pulver ungleich schneller in Lösung übergeht. Die Zersetzung des Ammoniumsalzes vollzieht sich schon bei 140° in einem Luftstrom langsam und giebt ein dunkelbraunrothes Pentoxyd. Die Farbe wird in Folge von stärkerer Erhitzung heller, so dass man das Pentoxyd in allen Schattirungen vom dunklen Braunroth bis zum hellen Ziegelroth erhalten kann. Das dunkelgefärbte löst sich rasch und unter Erhitzen beim Vermischen mit Schwefelsäure, das hellere dagegen erst nach längerer Digestion in der Wärme. Die goldfarbige Meta-Venadsäure VHO_3 verhält sich, trotz der feinen Vertheilung, dem stark erhitzten hellgefärbten Venadpentoxyd ähnlich. Die erhaltenen Lösungen sind concentrirt syrupartig und rothbraun, ähnlich dem Eisenchlorid, und werden durch Verdünnung gelb und darauf grün (auch bei Abwesenheit von Tetroxyd); stark eingedampft scheiden sie ein hartes krystallinisches Salz von der Farbe des krystallisirten Eisenchlorides ab. Diese Verbindungen sind im festen Zu-

stand sowohl wie in ihren Lösungen sehr empfindlich gegen reducirende Substanzen, so dass ihre Reindarstellung nur gelingt, wenn man Staub und Feurgase auf das Vorsichtigste fernhält.

Um die Verbindung $V_2 O_5 \cdot 3 SO_3$ zu erhalten, versuchte ich nach Berzelius' Vorschlag den Ueberschuss der Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur abzurauchen. Zur Vermeidung stellenweiser Ueberhitzung wurde die Schale mit der eingeeengten Lösung in einem Luftbad bei ca. 200^0 gelassen so lange Nebel von Schwefelsäure entwichen. Der trockene Rückstand war oberflächlich grün geworden durch Reduction und Bildung des unlöslichen Salzes $V_2 O_2 \cdot 2 SO_4$, im Innern dagegen ziegelroth und krystallinisch. Der Luft ausgesetzt zerfließt er rasch zu einem rothbraunen, klaren Syrup, während Wasser, selbst in sehr kleiner Menge zugesetzt, sofort Ausscheidung von brauner Vanadsäure veranlasst; ist aber dem Wasser wenig Salpetersäure zugesetzt, so erfolgt vollständige Lösung, wenn nicht das Vanadylosulfat $V_2 O_2 \cdot 2 SO_4$ zugegen ist, welches unangegriffen zurückbleibt. Dieses Verhalten wurde für die Analyse verwerthet.

1) Innere Masse: Gefunden $V_2 O_2 \cdot 2 SO_4$ 1.38 pCt.; $PbSO_4$ 188.58 pCt.; $V_2 O_5$ 47.49 pCt.

2) Aeussere Kruste: Gefunden $V_2 O_2 \cdot 2 SO_4$ 15.19 pCt.; $PbSO_4$ 161.60 pCt.; $V_2 O_5$ 43.35 pCt.

Berechnet für:

Unlösliches $V_2 O_2 \cdot 2 SO_4$	1.38 pCt.	—	Mol. 15.19 pCt.	—	Mol.
$V_2 O_5$	47.49	-	1	-	43.35 - 1 -
SO_3	49.46	-	2.38	-	42.66 - 2.25 -
	<u>98.33 pCt.</u>				<u>101.20 pCt.</u>

Bei der Temperatur von 200^0 war demnach die Verbindung $V_2 O_5 \cdot 3 SO_3$ schon theilweise zersetzt worden.

Lebhaftes Kochen der Lösung von Vanadpentoxyd in viel überschüssiger Schwefelsäure bewirkt die Ausscheidung kleiner Krystalle, die theils undurchsichtig braun, theils prachtvoll rubinroth, durchsichtig und stark glänzend erscheinen und wahrscheinlich reguläre Octaëder sind. Ist das Kochen nicht lange fortgesetzt, dann bilden sich während des Erkaltes feine goldgelbe, lebhaft glänzende Nadeln, deren Zusammensetzung dieselbe ist als die der Octaëder. Beide Arten von Krystallen ziehen Feuchtigkeit mit grosser Begierde an und zerfließen zu einem gelbbraunen Syrup; in kaltem Wasser und Alkohol lösen sie sich; aber schon geringe Temperatur-Erhöhung veranlasst Ausscheidung brauner Vanadsäure. Die Darstellung ist sehr lästig durch das heftige Stossen, welches mit den Krystallen sich einstellt und durch die Dämpfe der Schwefelsäure. Trotz oft wiederholter Versuche ist es mir nicht gelungen, die Verbindung rein zu erhalten; eine Beimischung von unlöslichem $V_2 O_2 \cdot 2 SO_4$ ist nur schwer zu vermeiden,

und die vollständige Trennung der Säure, sowie Abhaltung von Feuchtigkeit ist nicht erzielt. Als bestes Mittel gegen Reduction durch die Feuergase etc. habe ich einen Zusatz von Ueberchlorsäure erkannt, welche nach meiner Beobachtung das Vanädtetroxyd in Pentoxyd überführt.

Durch längeres Kochen wird der grösste Theil des Vanades in diesen Krystallen abgeschieden und die Flüssigkeit nimmt eine hellere Farbe an. Für die Analyse wurde die Säure noch heiss abgegossen und vor Feuchtigkeit geschützt erkalten lassen.

1.5849 Gr. der Säure gaben: PbSO_4 4.7976; V_2O_5 0.0330. Berechnet V_2O_5 2.08 pCt.; SO_3 79.89 pCt.

Die Kryställchen wurden auf einem Bunsen'schen Trichter abgesogen, möglichst rasch zwischen getrocknete poröse Steine gebracht und diese unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen lassen. Die Analysen der so vorbereiteten Präparate führten zu folgenden Zahlen:

1) 0.9867 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0; PbSO_4 2.0677; V_2O_5 0.3412.

2) 1.0433 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0.0570; PbSO_4 2.1344; V_2O_5 0.3880.

3) 0.8529 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0.0776; PbSO_4 1.6422; V_2O_5 0.2950.

4) 1.0979 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0.0863; PbSO_4 2.1602; V_2O_5 0.4140.

5) 0.7967 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0; PbSO_4 1.7554; V_2O_5 0.2709.

0.6790 Substanz gaben: H_2O 0.0597.

6) 0.6679 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0.0775; PbSO_4 1.1890; V_2O_5 0.2716.

7) 0.7657 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0; PbSO_4 1.5633; V_2O_5 0.2970.

8) 0.6248 Subst. gaben: unlösl. $\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$ 0; PbSO_4 1.2653; V_2O_5 0.2680.

Berechnet für:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$\text{V}_2\text{O}_2 2\text{SO}_4$	—	5.46	9.10	7.86	—	11.60	—	— pCt.
V_2O_5	34.58	37.19	34.58	37.71	34.00	40.66	38.79	42.89 -
SO_3	52.69	54.01	50.83	51.95	58.17	47.00	53.90	53.47 -
H_2O	—	—	—	—	8.77	—	—	—
					100.94 pCt.			

Mit Rücksichtnahme auf die Schwierigkeiten, welche der Reindarstellung und der Behandlung dieser äusserst hygroskopischen Substanz entgegenstehen, ist man wohl gerechtfertigt, der Verbindung die Formel $\text{V}_2\text{O}_5 3\text{SO}_3$ zuzuschreiben und dieselbe als wasserfrei zu betrachten. Mit dieser Formel stimmen am besten die Analysen 2,

4, 6 und 7, welche der besseren Uebersicht halber hier nach Abzug der Beimischung von $V_2 O_2 \cdot 2 SO_4$ neben die berechnete Zusammensetzung gegeben sind.

	Gefunden.				Berechnet für $V_2 O_2 \cdot 3 SO_2$.
	II.	IV.	VI.	VII.	
$V_2 O_5$	39.4	40.9	46.0	38.8	43.2.
SO_3	57.1	56.4	53.2	53.9	56.8.
$H_2 O$ (Differenz)	3.5	2.7	0.8	7.3	—
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0.

Lösungen von Vanadpentoxyd in viel überschüssiger Säure, welche, wie oben erwähnt, beim Kochpunkt der Schwefelsäure die Verbindung $V_2 O_2 \cdot 3 SO_4$ absetzen, bilden längere Zeit bei Temperaturen zwischen 130 und 150° erhalten eine Krystallisation, welche sich schon äusserlich von der vorigen unterscheidet. Sie tritt in harten, undurchsichtigen, ziegelrothen Krusten auf, die an der Luft braun zerfliessen aber beim Uebergiessen mit Wasser, ja schon in Berührung mit einem Tropfen, braune, schwefelsäurehaltende Vanadsäure neben einer gelbbraunen Lösung bilden. Die einmal zerflossene Masse lässt sich mit Wasser verdünnen ohne Trübung, dagegen tritt bei gelindem Erwärmen, selbst schon bei längerem Stehen in der Kälte Bildung amorpher Vanadsäure ein. Die Analysen der Krystallkrusten zeigen, dass keine reine Verbindung vorlag, lassen aber keinen Zweifel, dass dieselben weniger Schwefelsäure im Verhältniss zum Pentoxyd enthalten, als die bei höherer Temperatur erhaltenen octaëdrischen, durchsichtigen und in Wasser klar löslichen Krystalle und deuten auf die wasserfreie Verbindung $V_2 O_5 \cdot 2 SO_3$. Sie wurde wie die Octaëder durch Abgiessen von der Säure und Abtrocknen zwischen porösen Steinen in getrockneter Luft zu den Analysen vorbereitet. Von 3 Darstellungen wurde erhalten:

1) 0.8359 Subst. gaben: $Ba SO_4$ 1.2099; $V_2 O_5 = 10.7$ Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03748 Gr. $V_2 O_5$).

2) 1.0264 Subst. gaben: $Pb SO_4$ 2.0497; $V_2 O_5 = 12.1$ Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03748 Gr. $V_2 O_5$).

0.8759 Gr. gaben $H_2 O$ 0.0430.

3) 0.8094 Substanz gaben: $Pb SO_4$ 1.5574; $V_2 O_5$ 0.3937 Gr.; $K_2 SO_4$ 0.0072.

Berechnet für:	I.	II.	III.	Für $V_2 O_5 \cdot 2 SO_2$.
$V_2 O_5$	47.97	44.19	48.64	53.3.
SO_3	49.69	52.72	50.80	46.7.
$H_2 O$	—	4.90	—	—
$K_2 O$	—	—	0.80	—
	97.66		100.32	100.0.

Die Bildung dieser krystallinischen Krusten ist bereits von Fritsche beobachtet; dieser Forscher war aber geneigt, sie nach der

Formel $V_2 O_3 H_2 O 2 SO_4$ zusammengesetzt zu betrachten. (Jahresbericht 1851. 35).

Das basische Sulfat $V_2 O_5 \cdot 2 SO_3$ wird rein erhalten durch Erhitzen des neutralen Salzes ($V_2 O_5 \cdot 3 SO_3$) auf die Temperatur des schmelzenden Bleies. Letzteres wurde in einem Reagensglas in schmelzendes Blei eingeführt, worauf bald Dämpfe von Schwefeltrioxyd auftraten. Die Zersetzung findet rasch statt, und ihre Vollendung giebt sich durch das vollständige Aufhören des Rauchens zu erkennen. Es bleibt eine hellrothe Masse mit lebhaft glänzenden, kleinen Krystallflächen; sie zerfliesst an feuchter Luft, wird aber schon durch die geringste Menge flüssigen Wassers unter Ausscheidung von Vanadsäure zersetzt, sie verhält sich demnach der aus der Lösung in Schwefelsäure bei 130—150° erhaltenen Verbindung gleich. Bei der Darstellung sind reducirende Agentien, namentlich die Flammengase, fern zu halten, da diese leicht Reduction verursachen und das grüne unlösliche Vanadylosulfat bilden. Das Material folgender Analysen war von verschiedenen Darstellungen erhalten.

1) 1.6509 Subst. gaben: unlösliches $V_2 O_2 2 SO_4$ 0.0405; $Ba SO_4$ 2.2260; $V_2 O_5 = 23.31$ Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03766 Gr. $V_2 O_5$).

2) 0.8903 Subst. gaben: unlösliches $V_2 O_2 2 SO_4$ 0.0317; $Ba SO_4$ 1.1968; $V_2 O_5 = 12.39$ Cc. derselben Permanganatlösung.

3) 0.7503 Substanz gaben: unlösliches $V_2 O_2 2 SO_4$ 0; $Ba SO_4$ 1.0053; $V_2 O_5 = 10.7$ Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03748 Gr. $V_2 O_5$).

	Berechnet für:					
	I. Nach Abzug v. $V_2 O_2 2 SO_4$	II. Nach Abzug v. $V_2 O_2 3 SO_4$		III. für $V_2 O_5 2 SO_3$		
Unlös. $V_2 O_2 2 SO_4$	2.45	—	3.56	—	—	—
$V_2 O_5$	53.04	53.40	52.27	53.11	53.45	53.30
SO_3	46.29	46.60	46.15	46.89	45.95	46.70
	<u>101.78</u>		<u>101.98</u>		<u>99.40</u>	<u>100.00</u>

Dialyse der Lösungen von Vanadpentoxyd in Schwefelsäure. Eine heiss bereitete oder gekochte Lösung von Vanadpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser verdünnt auf den Dialysator gebracht, tritt rasch die freie Säure mit wenig Vanad an das äussere Wasser ab bis eine Verbindung entsprechend der Formel $V_2 O_5 \cdot 3 SO_3$ verblieben ist; von diesem Punkte an verläuft die Ausscheidung von Schwefelsäure nur sehr langsam und die Zusammensetzung der rückständigen Lösung nähert sich mehr und mehr der Formel $V_2 O_5 2 SO_3$, wie aus folgenden Bestimmungen erhellt:

1) Lösung, enthaltend 1 Gr. $V_2 O_5$ in überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser zu 10 Cc. verdünnt, wurde auf die Membrane gebracht und in ein gleiches Volum Wasser dialysirt. Nach 3 Tagen

und fünfmaligem Erneuern des äusseren Wassers ergab die Analyse der zurückgebliebenen Flüssigkeit Pb SO_4 0.2503, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.0502, entsprechend SO_3 0.661, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.0502. SO_3 und $\text{V}_2 \text{O}_5$ stehen demnach genau im Verhältniss von 3 Mol. zu 1 Mol.

2) Eine Sulfatlösung wie die vorige bereitet wurde in dem Dialysator auf dem 10fachen Volum Wasser schwimmen lassen und letzteres in drei Tagen siebenmal durch frisches ersetzt. Die Farbe der Vanadlösung war allmählig von gelbgrün in gelb übergegangen und lieferte:

Pb SO_4 0.3775, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.0993.

Berechnet: SO_3 0.0970, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.0993 d. i. im Verhältniss 1 Mol. $\text{V}_2 \text{O}_5$, 2.29 Mol. SO_3 .

3) Die auf dem Dialysator verbliebene Lösung ergab unter denselben Bedingungen:

Pb SO_4 0.2109 $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.0537

Berechnet: SO_3 0.0557 $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.0537 d. i. 1 Mol. $\text{V}_2 \text{O}_5$ für 2.36 Mol. SO_3 .

Wesentlich verschieden verhält sich eine kalt bereitete Lösung des braunrothen Vanadpentoxydes, erhalten durch Rösten des Ammoniumsalzes bei niederer Temperatur, — 20 Gr. $\text{V}_2 \text{O}_5$ wurden in 45 Gr. $\text{SH}_2 \text{O}_4$ gelöst unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung, mit Wasser auf 300 Cc. verdünnt und in 400 Cc. Wasser dialysirt. Die Vanadlösung wird bald blutroth, ähnlich dem Eisen-Acetat, und am 3. Tage nach 2maligem Wechseln des Wassers ist eine grosse Menge brauner Vanadsäure auf dem Dialysator und eine geringere Menge im äusseren Wasser abgeschieden. Die rothe Farbe der Lösung geht auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in lauchgrün über.

Aus 10 Cc. der klaren Lösung wurden erhalten: Pb SO_4 0.7642, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.2532. Berechnet SO_3 0.2017, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.2532. 1 Mol. $\text{V}_2 \text{O}_5$: 1.81 Mol. SO_3 . Diese Lösung setzt bei längerem Stehen braune Vanadsäure ab unter Verbleichen der blutrothen Farbe und allmähligem Uebergang durch gelb zu grün. Nach 5tägigem Stehen wurden in 20 Cc. derselben gefunden:

Pb SO_4 1.5297, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.2610. Berechnet SO_3 0.4034 Gr. $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.2610 Gr. 1 Mol. $\text{V}_2 \text{O}_5$: 3.53 Mol. SO_3 .

Sieben Tage später wurde die Lösung wieder analysirt.

20 Cc. gaben Pb SO_4 1.5157, $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.2687. Berechnet SO_3 0.4008 Gr., $\text{V}_2 \text{O}_5$ 0.2687 Gr. 1 Mol. $\text{V}_2 \text{O}_5$: 3.43 Mol. SO_3 .

Demnach war während der Zeit etwas Vanadsäure gelöst worden.

Ferner wurde eine Lösung des dunkeln Pentoxydes in denselben Gewichtsverhältnissen kalt hergestellt, wie die oben erwähnte gekochte Lösung und auf demselben Apparat unter Einhaltung der nämlichen Bedingungen der Dialyse unterworfen. Während die gekochte Sulfatlösung klar geblieben war und nach 3 Tagen die

Verbindung $V_2O_5 \cdot 3SO_3$ enthielt, verlief in diesem Falle die Zersetzung mit denselben Erscheinungen, die oben von der kalt bereiteten Lösung angegeben sind, sie wurde blutroth und schied Vanadsäure ab. In derselben wurden gefunden:

$PbSO_4$ 0.1074, V_2O_5 0.0487. Berechnet SO_3 0.02835 Gr., V_2O_5 0.0487 Gr. 1 Mol. V_2O_5 : 1.32 Mol. SO_3 .

Die bei niederer Temperatur bereitete Lösung des Vanadpentoxydes in Schwefelsäure besitzt dieselbe Farbe wie die gekochte, und in beiden geht die Farbe durch Verdünnung mit Wasser gleichmässig durch gelb in lauchgrün über. Trotzdem besteht zwischen ihnen eine erhebliche Verschiedenheit in der Constitution, wie die Dialyse nachgewiesen hat. Es ist danach anzunehmen, dass die kalt gehaltene Lösung eine molekulare Verbindung von Vanadpentoxyd mit wahrscheinlich Schwefelsäure, während die erhitzte die atomistische Verbindung: Vanadylidsulfat $V_2O_2 \cdot 3SO_4$ enthält. Diese ist als das neutrale Salz des Vanadylidoxydes $V_2O_2 \cdot O_3$ (Pentoxid) zu betrachten, während die beim Erhitzen im Bleibad oder andauerndem Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure auf 150° sich bildende, als ein basisches Salz: $V_2O_2 \cdot O \cdot 2SO_4$ anzusehen ist.

Doppelsalze des Vanadylidsulfates. Berechnete Mengen von $V_2O_2 \cdot 3SO_4$ und K_2SO_4 wurden in wenig Wasser gelöst und gemischt. Die Lösung bleibt anfangs klar, wenn die Temperatur nicht über Blutwärme ist, scheidet aber bald eine Menge bernsteingelber, durchsichtiger oder trüber Krystalle oder traubiger Massen aus und nur wenig Vanad bleibt in Lösung. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, einigemal mit Wasser abgewaschen, zwischen Fliesspapier abgerieben und über Schwefelsäure getrocknet. Sie werden von Wasser unter Zersetzung und Abscheidung eines braunen Körpers gelöst, weshalb das Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden darf. An der Luft sind sie unveränderlich, verlieren aber ihr Wasser vollständig bei 100° . Die Analysen des Salzes führen zu der Formel: $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$. Ich habe versucht, durch Zusatz von mehr oder weniger Schwefelsäure bei verschiedenen Darstellungen die Zusammensetzung des Produktes zu ändern, um wo möglich zu einem Alaun zu gelangen; aber wie ich auch die Bedingungen stellen mochte, es resultirte immer dieselbe Verbindung. Diese bildete sich auch durch Vermischung des an der Luft zerflossenen basischen Vanadylidsulfates $V_2O_2 \cdot O \cdot 2SO_4$ mit Kaliumsulfat-Lösung. Die Krystalle erreichen eine Länge von 2—3 Mm., wenn sie sich in verdünnten Lösungen bilden; aber ausgebildete Individuen, die eine Bestimmung zuließen, konnten nicht erhalten werden. Mein Freund, Hr. F. Hurter hat sie der krystallographischen Untersuchung unterzogen und 2 optische Achsen beobachtet; er lässt aber unentschieden, ob sie monoklinisch

oder anorthisch sind. Folgende Analysen sind mit Material verschiedener Darstellungen ausgeführt.

- 1) 1.0000 Gr. Subst. gab PbSO_4 1.1031, K_2SO_4 0.3025, V_2O_5 0.3477
 - 2) 0.9729 - - - - 1.1103, - 0.2974, - 0.3064
 - 3) 1.0008 - - - - 1.1458, - 0.3155, - 0.3278
- (Verlust bei 100° 0.1936.)
- 4) 1.0006 Gr. Subst. gab - - - - -
- (Verlust bei 100° 0.1948.)

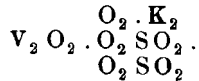
0.9980 Gr. Subst. gab	-	0.9006,	-	0.2390,	-	0.2692
Berechnet für	I.	II.	III.	IV.	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
H_2O	—	—	19.36	19.48	19.82	
V_2O_5	34.77	31.49	32.78	33.73	33.52	
K_2O	16.35	16.53	17.06	16.22	17.29	
SO_3	29.12	30.13	30.51	29.80	29.37	
			99.71	99.23	100.00	

Diese Krystalle werden schon von kaltem Wasser zersetzt unter Bildung einer gelben Lösung und eines braunen Schlammes. Erstere scheidet beim Erwärmen mehr von dem braunen Körper ab. Der mit kaltem Wasser entstehende Schlamm wurde abfiltrirt, etwas gewaschen, ausgepresst und an der Luft getrocknet zur Analyse verwandt:

0.5550 Gr. Substanz gaben: PbSO_4 0.0126, K_2SO_4 0.0781, V_2O_5 0.4330.

Berechnet.	
V_2O_5	78.02
K_2O	6.30
SO_3	0.60
(Differenz) H_2O	15.08
	100.00.

Es ist demnach das Kalium, welches ursprünglich als Sulfat zugesetzt war, in Verbindung mit dem Vanadyl getreten; die rationelle Formel der Krystalle wird demgemäss sein:



Ammoniumsulfat bewirkt mit Vanadylsulfat eine analoge Umsetzung. Aus der Mischung der concentrirten Lösungen abgewogener Mengen von Am_2SO_4 und $\text{V}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{SO}_4$ scheiden sich nach dem Einengen über Schwefelsäure rostbraune, wurzige Gebilde ab, die sich unter dem Mikroskop zu parallell liegenden, sehr feinen Nadeln von ca. 0.1 Mm. Länge auflösen. Die neue Verbindung unterscheidet sich wesentlich von der vorigen durch ihr Verhalten gegen Wasser, indem sie von demselben in der Kälte ohne Abscheidung von Vanadsäure und zwar reichlich gelöst wird. Diese Leichtlöslichkeit erschwert die

Reindarstellung sehr; in der That führte die Analyse zu Zahlen, welche nur annähernd der Formel: $V_2 O_2 \cdot Am_2 O_2 \cdot 2SO_4 \cdot 4H_2 O$ entsprechen, aber einen Austausch von SO_4 gegen $Am_2 O_2$ in dem Vanadylidsulfat ($V_2 O_2 \cdot 3SO_4$) bestimmt nachweisen.

Die warzigen Krystallgruppen wurden auf dem Bunsen'schen Filter abgesogen und darauf noch zweimal mit wenig Wasser angeführt wieder auf das Filter gebracht, schliesslich zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.9528 Gr. Substanz gaben: $Am Cl$ 0.2292, $Ba SO_4$ 1.0082, $V_2 O_5$ 109.1 Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.003070 Gr. $V_2 O_5$).

Berechnet.		Berechnet für $V_2 O_2 \cdot Am_2 O_2 \cdot 2SO_4 \cdot 4H_2 O$
$V_2 O_5$	35.15	39.14
$Am_2 O$	11.69	11.14
SO_3	36.67	34.29
$K_2 O$ (Differenz)	16.49	15.43
	<u>100.00</u>	<u>100.00.</u>

Mit Natriumsulfat scheint sich das Vanadylidsulfat weder zu verbinden noch umzusetzen. Die kalt gemischten Lösungen bleiben klar, beim Abdampfen unter niederer Temperatur bilden sich hochgelb gefärbte, klare Krystalle, welche nach der Analyse als Glaubersalz ($Na_2 SO_4 \cdot 10H_2 O$) mit wenig Vanadsäure erkannt wurden. Die Lösung von Natriumacetat scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig gallertartige Vanadsäure ab und aus dem Filtrat krystallisirt nach dem Concentriren gelbgefärbtes Natriumsulfat.

Magnesiumsulfat verhält sich, mit Vanadylidsulfat gelöst, wie Natriumsulfat; es krystallisirt in seiner ursprünglichen Form aus der eingengten Lösung.

Die grosse Energie, mit welcher Kalium in Vanad-Verbindungen einzutreten strebt, hat sich somit auch in den sauren Lösungen des Vanadylidsulfates erwiesen. Auf dieselbe habe ich bereits bei Besprechung der Fällung ammoniakalischer Vanadatlösungen mittelst Chlorammonium und der aus sauren Lösungen sich bildenden Vanadylsulfate aufmerksam gemacht. Dass dem Kalium in dieser Beziehung das Ammonium nahe steht, ist bei der Beschreibung der Metavanadsäure erwähnt. Auch die unlöslichen Vanadidsulfate: $V_2 3SO_4$ und $V_2 H_2 4SO_4 \cdot 2H_2 O$, über welche ich bald zu berichten hoffe, lassen sich nicht frei von Kalium erhalten, wenn solches in der sauren Lösung enthalten ist, aus welcher sie sich bilden.

Macclesfield, im November 1877.