

406. **Gerhard Krüss und Karl Ohnmais:**  
**Ueber Vanadinsulfosalze.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bald nach der Entdeckung des Vanadins theilte Berzelius<sup>1)</sup> gelegentlich einer Untersuchung über Vanadinsalze mit, dass auch das Vanadinsulfid wahrscheinlich im Stande sei, Sulfosalze zu bilden. Ausserdem sind in einer Mittheilung von W. Kay<sup>2)</sup> über die Löslichkeit der normalen Sulfide des Vanadins in Alkalisulfiden, sowie in einer Abhandlung über Vanadinsalze von Norblad<sup>3)</sup> Andeutungen vorhanden, dass Vanadinsulfosalze existenzfähig sind. Norblad erhielt beim Schmelzen von Taberger Eisenschlacken mit Soda, Schwefel und Kohlenpulver prismatische Krystalle, die er nach einer qualitativen Untersuchung für Natriumsulfovanadat anspricht. Schliesslich wurde vor mehreren Jahren von G. Krüss<sup>4)</sup> im Anschluss an eine Untersuchung über Molybdänsulfosalze darauf hingewiesen, dass sich Sulfosalze des Vanadins wahrscheinlich in analoger Weise wie diejenigen des Molybdäns würden darstellen lassen.

Nach diesen Mittheilungen scheinen Vanadinsulfosalze in der That existenzfähig zu sein, wenn wir dieselben ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach auch noch nicht kennen. Bildet Vanadin derartige Verbindungen, so würde sich dieses Element allerdings anders verhalten, als seine Nachbarn im periodischen System, denn die zur Vanadingruppe gehörenden Elemente Niob und Tantal bilden keine Sulfosalze. Ebenso würde das Vanadin sich in Bezug auf Bildung von Sulfosalzen abweichend verhalten von den mit Vanadin in einer Reihe stehenden Elementen Titan und Chrom.

Folgende Versuche zeigen, dass in der That eine Reihe prächtig krystallisirender Vanadinsulfosalze dargestellt werden kann.

1. Normales Ammoniumsulfovanadat,  
 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ .

Leitet man in eine kaltgesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.898 unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. **22**, (I.), (1831).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **207**, 50.

<sup>3)</sup> Upsala Univers. Arsskrift 1874.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. **225**, 1; diese Berichte XVI, 2044 und diese Berichte XVII, 1769.

eines braunen, amorphen Niederschlages roth; bei fortgesetztem, stundenlangen Einleiten von Schwefelwasserstoff löst sich die amorphe Ausscheidung allmählich wieder auf, und aus der so erhaltenen, dunkelvioletten Flüssigkeit krystallisirt nach wochenlangem Stehen Ammoniumsulfovanadat aus.

Man erhält dieses Sulfosalz schneller und in grösserer Menge nach einer anderen Methode, wenn man als Ausgangsproduct nicht das schwerlösliche Ammoniummetavanadat, sondern das leichter lösliche Kaliummetavanadat, oder Natriumpyrovanadat verwendet. Versetzt man die Lösung dieser Salze mit Ammoniumsulfhydrat, so scheiden sich nicht Kalium- oder Natriumvanadinsulfosalze aus, sondern es krystallisirt in verhältnissmässig kurzer Zeit das bedeutend unlöslichere normale Ammoniumsulfovanadinsalz, zumal dasselbe in überschüssigem Ammoniumsulfhydrat sehr schwer löslich ist.

Nach diesen beiden Methoden wurden verschiedene Proben des Ammonsulfosalzes dargestellt, welche bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigten:

Das Ammoniumsulfovanadat war dargestellt aus:

	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (gef. Proc. sind d. Mittel aus 5 Analysen)	KVO <sub>3</sub> bez. Na <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (gef. Proc. sind d. Mittel aus 3 Analysen)	Für (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> VS <sub>4</sub> berechnete Procente
NH <sub>4</sub>	23.5	23.2	23.2
V	21.9	21.9	21.9
S	54.7	54.9	54.9

Es lag somit ein normales Ammoniumorthosulfovanadat vor. Dasselbe bildet schöne Krystalle vom Aussehen des Permanganates, mit schwach grünlichem Flächenschimmer und starkem Flächenglanz und besitzt das specifische Gewicht 1.6202. Die Formen der Krystalle sind nach den von Dr. de Neufville im mineralogischen Institute von Prof. P. Groth vorgenommenen Messungen rhombisch:

$$a : b : c = 0.9825 : 1 : 1.1742.$$

## 2. Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>V<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniak von grösserem specifischem Gewicht als 0.898 entsteht nicht mehr das normale (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>, sondern es bilden sich Oxysulfverbindungen, zumeist von Pyrovanadaten.

Behandelt man beispielsweise eine Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.9512 mit Schwefelwasserstoff und überlässt die erhaltene rothe Sulfosalzlösung bei niederer Temperatur einige Monate lang der Krystallisation, so scheiden sich beträchtliche Mengen von Pyrosulfovanadat aus.

Gefundene Procente		Für $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{S}_6\text{O}$ berechnete Procente
$\text{NH}_4$	18.85	18.84
V	26.6	26.75
S	50.1	50.2
O	4.5	4.2

Das Ammoniumpyrooxy-(hexa-)sulfovanadat vom specifischen Gewicht 1.7155 besitzt nur einen schwach grünlichen Flächenschimmer und eine etwas dunklere Farbe als das normale Sulfosalz. Die Krystallflächen waren stark gestreift, so dass die Messung ihrer Formen nicht möglich war.

### 3. Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat, $\text{K}_4\text{V}_2\text{S}_6\text{O}$ .

Ein Kaliumsulfovanadinsalz kann erhalten werden, wenn man eine Lösung von Kaliumvanadat in Kalilauge vom specifischen Gew. 1.472 unter Luftabschluss und Eiskühlung mit einem trockenen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Nach längerer Zeit scheiden sich fest an den Gefässwandungen haftende Krystalle mit grünem Flächenschimmer ab, und zwar konnten aus 6 g Sauerstoffsalz in dieser Weise 3 g Sulfosalz gewonnen werden.

Fünf gesondert dargestellte Präparate wurden analysirt und zeigten im Mittel folgende Zusammensetzung:

Gefundene Procente		Für $\text{K}_4\text{V}_2\text{S}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ berechnete Procente
K	29.7	30.0
V	19.4	19.65
S	37.0	36.9
O	3.7	3.1
$\text{H}_2\text{O}$	10.1	10.4

Das Kaliumpyrooxy-(hexa-)sulfovanadat gleicht in Bezug auf Farbe und Oberflächenglanz vollkommen frisch bereitetem Permanganat; es besitzt das specifische Gewicht 2.1443. Durch vorsichtiges langsames Erwärmen auf  $150^\circ$  geht es in das wasserfreie Salz  $\text{K}_4\text{V}_2\text{S}_6\text{O}$  über; erhitzt man schnell, so schmilzt das Pyrooxysulfosalz zunächst in seinem Krystallwasser zu einer kirschrothen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich unter Sublimation von Schwefel und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes zersetzt.

### 4. $\text{K}_8\text{V}_4\text{S}_{12}\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Aus den Mutterlauge des soeben beschriebenen Kaliumsulfovanadinsalzes lassen sich durch Verdunsten über Phosphorpentoxyd im Vacuum innerhalb weniger Tage schöne Krystalle gewinnen. Dieselben

wurden wiederholt erhalten und lieferten bei der Analyse im Durchschnitt folgende Resultate:

	Gefundene Procente	Für $K_8V_4S_{12}O_2 + 3H_2O$ berechnete Procente
K	31.98	31.62
V	20.40	20.74
S	39.16	38.92
O	5.30	5.47
H <sub>2</sub> O	3.16	3.25

Dieses Salz hat ein spezifisches Gewicht von 2.1195 und krystallisirt in grösseren und schöneren Krystallen als das Kaliumpyrooxy(hexa-)sulfovanadat. Es lag das Salz einer complexen Oxysulfovanadinsäure vor, und es mag die complicirte Zusammensetzung dieses Salzes nicht überraschen, wenn man die Neigung des Vanadins, complexe Säuren zu bilden, in Betracht zieht.

#### 5. Gemischte Ammonium- und Kaliumsulfovanadate.

Eine Lösung von Ammoniumorthosulfovanadat in Ammoniumsulfhydrat bildet beim Vermischen mit einer Auflösung, die durch Sättigen von Kaliumvanadat in Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde, schnell reichliche Krystalle. Das entstandene Salz enthielt nach der qualitativen Prüfung ausser Ammoniak, Vanadin und Schwefel auch Kalium.

Unter wechselnden Versuchsbedingungen wurden mehrere derartige Salze dargestellt, und es zeigte sich, dass wechselnde Gemische von Kalium- und Ammoniumsulfovanadaten erhalten waren. Das interessante Resultat ergab sich jedoch aus den quantitativen Bestimmungen dieser Producte, dass in diesen Mischkrystallen neben  $(NH_4)_3VS_4$  das normale Kaliumorthosulfovanadat,  $K_3VS_4$ , mit grosser Wahrscheinlichkeit vorhanden war.

Auch die krystallographische Untersuchung dieser schön krystallisirenden, gemischten Sulfovanadate ergab die Isomorphie derselben mit Ammoniumsulfovanadat.

#### 6. Natriumorthooxytrisulfovanadat, $Na_3VS_3O + 5H_2O$ .

Sättigt man 30 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1.122 mit Schwefelwasserstoff, setzt dann eine Lösung von 3 g Natriumpyrovanadat in 6 ccm Wasser hinzu und leitet durch die entstandene hellrothe Lösung unter Eiskühlung noch 4 Stunden Schwefelwasserstoff ein, so findet die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages statt.

Die Krystalle werden mit eiskaltem Alkohol gewaschen, da dieselben die Eigenschaft besitzen, schon bei mittlerer Zimmertemperatur zu einer schönen rothen, öligen Flüssigkeit zu schmelzen, die dann mit Alkohol durch das Filter geht.

Bei der Analyse von drei gesondert dargestellten Substanzen wurde in 100 Theilen im Mittel folgende Zusammensetzung gefunden:

	Gefundene Procente	Für $\text{Na}_3\text{VS}_3\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ berechnete Procente
Na	21.22	21.42
V	15.54	15.86
S	30.27	29.82
O	5.18	4.96
$\text{H}_2\text{O}$	27.70	27.94

Das Natriumorthotrisulfovanadat bildet kleine, dunkelrothbraune, leicht zerfliessliche Krystalle mit starkem Flächenschimmer, der jedoch an der Luft wegen starker Hygroskopicität der Substanz rasch verschwindet.

Beim vorsichtigen Erwärmen schmilzt das Salz leicht im Krystallwasser, das allmählich entweicht unter Hinterlassung von wasserfreiem Natriumoxytrisulfovanadat. Dieses lässt sich bei Rothglut zu einer dunkelrothen, klaren Flüssigkeit schmelzen, ohne dass nennenswerthe Zersetzung eintritt.

#### 7. Natriumorthooxymonosulfovanadat, $\text{Na}_3\text{VSO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Zu einer bis zum Kochen erhitzten Lösung von Natriumpyrovanadat setze man frisch bereitetes Natriumsulphhydrat, koche noch kurze Zeit, filtrire von einer geringen amorphen Abscheidung ab und lasse schnell erkalten. Unter Eiskühlung vermischt man die Lösung mit der dreifachen Menge Alkohol, worauf sich rasch am Boden der Schale ein rothes Oel ansammelt. Dieses wird wiederholt mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen und erstarrt in kurzer Zeit zu einer concentrisch strahligen, krystallinischen Masse. Das erhaltene Salz wurde bei niederer Temperatur abgepresst und getrocknet, da dasselbe schon bei  $18^\circ$  schmilzt.

Zu wiederholten Malen wurde ein derartiges Natriumsulfovanadat dargestellt und im Mittel in folgender Weise zusammengesetzt gefunden.

	Gefundene Procente	Für $\text{Na}_3\text{VSO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ berechnete Procente
Na	18.13	18.15
V	13.30	13.45
S	8.47	8.42
O	12.67	12.63
$\text{H}_2\text{O}$	47.43	47.35

Das Natriumorthomonosulfovanadat ist im trockenen Zustande orangeroth und besteht aus Kryställchen vom specifischen Gewicht 1.7727, die sich leicht zu grösseren Aggregaten zusammenballen.

Zu bemerken ist, dass die beiden zuletzt beschriebenen Natriumsulfosalze mehr Krystallwasser besitzen, als die Kalium- oder Ammoniumsulfosalze; in gleicher Weise besitzen auch die Natriumvanadate im Durchschnitt einen grösseren Krystallwassergehalt als die Kalium- oder Ammoniumvanadate.

Was schliesslich das Verhältniss von Sauerstoff zu Schwefel in den oben beschriebenen Sulfovanadaten anbetrifft, so stehen die Natriumsalze ihrer Zusammensetzung nach den Sauerstoffsalzen näher, als die Kalium-, bezw. Ammoniumsulfovanadate. Analoge Beobachtungen wurden früher von G. Krüss <sup>1)</sup> bei der Bildung von Molybdänsulfo- und Molybdänoxysulfo-Salzen gemacht.

Im Obigen sind die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Vanadinsulfosalze nur in Kürze geschildert. Um diese Verbindungen überhaupt sicher zu erhalten, muss man eine Reihe von ganz bestimmten Versuchsbedingungen genau einhalten. Alles hierauf Bezügliche, sowie eine nähere Beschreibung der Sulfovanadate findet sich in einer an Liebig's Annalen der Chemie eingesandten Abhandlung »über Sulfosalze des Vanadins«.

#### 407. Gerhard Krüss und Hermann Morah: Untersuchungen über das Beryllium.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

In einer früheren Mittheilung <sup>2)</sup> war von uns darauf hingewiesen worden, dass durch Anwendung einer neuen, kurz beschriebenen Methode ein ganz reines Berylliumoxyd gewonnen werden kann, welches im Gegensatz zu der bisher für rein gehaltenen Beryllerde sich in concentrirter Salzsäure auch bei Anwendung grosser Oxydmengen absolut farblos löst. Unsere damals ausgesprochene Absicht, mit solcher Beryllerde, ihrer grossen Reinheit wegen, eine abermalige Bestimmung des Berylliumäquivalentes vorzunehmen, ist nunmehr ausgeführt. Es sei hier in Kürze über den Gang und die Resultate dieser Untersuchung berichtet, während eine ausführliche Beschreibung

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 727—737.