Über übervanadinsäure Salze.

Von

ANTON SCHEUER.

Schon seit längerer Zeit ist die Eigenschaft des Wasserstoff-superoxyds bekannt, bei gewissen Elementen in saurer Lösung eigentümliche Farbenercheinungen hervorzurufen.

Das erste Element, bei dem diese Farbenreaktion beobachtet wurde, war das Chrom.

BARRESWILL¹ fand, daß die Lösung eines mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerten chromsauren Alkalis sofort auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine tiefindigblaue Färbung annimmt, die jedoch nach kurzer Zeit unter Freiwerden von Sauerstoff und Abscheiden eines Chromoxydsalzes verschwindet. BARRESWILL glaubt, die Entfärbung der Lösung auf die Bildung von Überchromsäure zurückführen zu können und giebt sich ein Bild der Umsetzung in den Gleichungen:

ASCHOFF² wies jedoch nach, daß die Sauerstoffentwicklung sowohl vom Wasserstoffsuperoxyd als auch von der gebildeten Überchromsäure herrührt, und läßt die Zersetzung folgendermaßen vor sich gehen:

FAIRLEY,³ der sich gleichfalls mit dieser Farbenreaktion beschäftigt hat, glaubt, daß die Färbung der Lösung durch die Bil-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 364 und *Jahresber.* **1847/48**, 418.

² *Journ. pr. Chem.* **81**, 401.

³ *Chem. News* **33**, 237 und *Bull. Soc. Chim.* [2] **27**, 111.

dung von Überchromsäure hervorgerufen sei, ist aber der Meinung, daß der entstandenen Verbindung die Formel $\text{CrO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ zukomme.

Wieder andere Chemiker¹ glaubten dagegen nicht an die Existenz einer Überchromsäure, sondern schreiben die entstehende Färbung einer Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd zu.

MOISSAN² unterstützt diese Ansicht durch seine Untersuchungen. Er berechnet für die Verbindung die Zusammensetzung $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Ein sicherer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist jedoch nicht geliefert worden, da die Untersuchung der betreffenden Chromverbindungen infolge der überaus leichten Zersetzlichkeit eine sehr schwierige ist.

Auch von anderen Elementen war die merkwürdige Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds bekannt.

WERTHER³ zeigte, daß molybdänsaure und vanadinsaure Salze durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung erstere eine citronengelbe, letztere eine rotbraune Färbung annehmen.

SCHÖNN⁴ fügt zu diesen beiden Elementen noch ein drittes, das Titan, hinzu. Er fand, daß auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu der angesäuerten Lösung eines Titansalzes eine rotbraune Färbung eintrat, welche durch Reduktionsmittel wieder zum Verschwinden gebracht wurde.

A. PICCINI⁵ und WELLER⁶ untersuchten gleichzeitig den bei der Reaktion von Wasserstoffsuperoxyd auf Titansäure entstehenden roten Körper und beide kamen zu dem Schlufs, daß beim Versetzen des titansauren Salzes mit Wasserstoffsuperoxyd eine Oxydation stattgefunden habe. WELLER giebt der Verbindung die Formel TiO_3 .

BÄRWALD hat in einer Arbeit „Beitrag zur Kenntnis des Molybdäns“ alle diese Thatsachen zusammengestellt und weiteres über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf molybdänsaure Salze berichtet. Er stellte eine Reihe schön krystallisierter Salze und amorpher Verbindungen dar, denen er jedoch sehr komplizierte Formeln gab.

¹ FRESENIUS, *Qual. Analyse* (14. Aufl.), S. 208.

² *Compt. rend.* 97, 96.

³ *Journ. pr. Chem.* 83, 195.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 41 und 311.

⁵ *Atti della R. Acad.* (1881—1882 Transm.) 7, 180—181, *Gazz. Chim.* 1882, 151—154.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 2599.

Nach BÄRWALD befaßte sich CAMMERER¹ mit den Permolybdaten. Er stellte eine Verbindung dar, der er die Formel

gab. In derselben Abhandlung stellt CAMMERER für die freie Permolybdänsäure die Formel $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ auf.

Bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Vanadinpentoxyd kam CAMMERER bei der Analyse des erhaltenen Produktes zu dem Resultat, daß weder qualitativ noch quantitativ erhebliche Einwirkung auf Kaliumpermanganatlösung konstatiert werden konnte, so daß er zu der Annahme kam, daß Wasserstoffsuperoxyd nicht zur Konstitution der Verbindung gehört, sondern nur adhärierte. Er fand einen Prozentgehalt von 0.16 bez. 0.34 bez. 0.61 Sauerstoff.

PÉCHARD² stellte außer einer Reihe schon von BÄRWALD dargestellter Permolybdate auch das Natriumsalz, das letzterer nicht erlangen konnte, dar, sowie mehrere Salze von Schwermetallen. Die von BÄRWALD aufgestellten komplizierten Formeln vereinfachte er. So gab er dem Baryum-, Natrium- und Silbersalz die Formeln:

Auch Lösungen der freien Permolybdänsäure stellte PÉCHARD dar und krystallisierte dieselbe im Vakuum als $\text{Mo}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ aus. Dem Hydrat schreibt er die vereinfachte Formel $\text{HMoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu.

Seinen Mitteilungen über die Permolybdänsäure³ fügt PÉCHARD noch bei, daß nur die sauren Molybdate mit Wasserstoffsuperoxyd die gelbe Lösung der Permolybdate geben; die neutralen Alkalimolybdate dagegen, welche alkalisch reagieren, würden zwar durch konzentrierte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd momentan oxydiert, das gebildete Permolybdat zersetze sich jedoch nach kurzer Zeit unter Sauerstoffentwicklung.

PÉCHARD zeigte auch, daß entgegen den Angaben von CAMMERER wirklich eine oxydierte Molybdänsäure analog der Übermangansäure vorliegt und nicht eine molekulare Verbindung aus Molybdänsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Er schloß dies daraus, daß die Lösung eines Permolybdates auf Zusatz von verdünnter Salzsäure Chlor entwickelt.

¹ *Chem. Ztg.* 15, 957.

² *Compt. rend.* 112, 720; 114, 1358—1361, 1481—1483.

³ *Ann. Chim. Phys.* (1893) [6] 28, 537—565.

Die ähnlichen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds auf die angegebenen Elemente und die vergebliche Mühe CAMMERER's bewogen Herrn Professor Dr. MEDICUS, mich Versuche mit den Vanadinverbindungen anstellen zu lassen, von denen er glaubte, daß sie Verbindungen eingehen würden, welche den Permolybdaten entsprechen.

Wie schon erwähnt, beobachtete WERTHER, gelegentlich der Darstellung von Vanadinsäure aus dem Zellerfelder Eisenstein, das Verhalten dieser Säure gegen Wasserstoffsuperoxyd, welches ihm charakteristisch und fein genug schien, selbst in geringen Mengen die Vanadinsäure neben noch so großen Mengen von Chromsäure nachzuweisen.

WERTHER wies nach, daß beim Schütteln eines Gemisches von angesäuerten, roten, wasserstoffsuperoxydhaltigen Lösungen von Vanadin- und Chromsalzen mit Äther, letzterer die bekannte lasurblaue Färbung annimmt, herrührend von der Chromsäure, während die wässrige, die Vanadinsalze enthaltende Flüssigkeit eine schöne rote Färbung erhält. Die Farbe der geröteten Vanadinsäurelösung wird nach WERTHER durch Alkohol nicht verändert und hält sich sogar beim Eindampfen in gelinder Wärme bis zu ziemlich starker Konzentration. Der verdampfte Rückstand enthält keine Spur Chrom.

Wodurch jene rote Färbung in der veränderten Vanadinsäurelösung besteht, weiß WERTHER nicht anzugeben. Nach seiner Meinung bestand wenig Aussicht, selbst wenn man über mehr Material gebieten könne als er, die Verbindung isolieren zu können. Er giebt weiter an, daß die einzige Probe, welche etwa anzustellen sein werde, die Titrierungsversuche auf den größeren Sauerstoffgehalt seien.

Nach WERTHER sowohl, wie nach den bereits berichteten vergeblichen Versuchen CAMMERER's bestand also wenig Aussicht, Verbindungen zu finden, welche den Permolybdaten analoge Eigenschaften besitzen würden. Eine angestellte Probe zeigte mir jedoch das Gegenteil der Annahme von WERTHER und CAMMERER.

Beim Versetzen einer roten, wasserstoffsuperoxydhaltigen, angesäuerten Vanadinsalzlösung mit Chlorbaryum bildete sich ein Niederschlag, der gesammelt und getrocknet beim Zusatz von verdünnter Säure sofort Sauerstoff abgab, der einen glimmenden Span entflammte. Die Lösung nahm die charakteristische Rotfärbung an, und es entwickelte sich auf Zusatz von Salzsäure Chlor, genau den Mitteilungen PÉCHARD's über die Permolybdate entsprechend, diesen

also analog. Der Niederschlag war, wie die spätere Analyse zeigte, das Baryumsalz der Übervanadinsäure.

Dieser erste Versuch bewog mich, mit anderen Vanadinsalzen Proben anzustellen, und ich erhielt eine Reihe von Salzen der Übervanadinsäure. Dieselben immer aus ihren Lösungen durch Auskrystallisieren zu erhalten, war nicht möglich, da sich hauptsächlich saure vanadinsaure Salze bildeten, gemischt und nicht trennbar von den in geringer Menge abgeschiedenen Pervanadaten. Aber teils durch direkte Fällung, teils durch Fällen des Salzes aus der wässrigen Lösung mit Alkohol, erhielt ich die Salze der Übervanadinsäure in wasserfreiem Zustande. Dieselben sind teils amorph, teils mikrokristallinisch von schöner hellgelber bis tieforangelgelber Färbung.

Als Ausgangsmaterial habe ich das käufliche Ammoniummetavanadat gewählt. Das beim oben mitgeteilten Versuch dargestellte erste Salz war das

Baryumpervanadat.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von käuflichem Ammoniummetavanadat in schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxydwasser von dreißig bis dreiunddreißig Volumenprozent mit Chlorbaryumlösung, so fällt Baryumpervanadat als schöner, schwerer, amorpher, gelber Niederschlag aus. Derselbe wird gesammelt und mit Wasserstoffsuperoxydwasser, das gleichfalls frei von Schwefelsäure sein muß, nachgewaschen, um das gebildete Chlorammonium zu entfernen. Bei diesem Waschen mit Wasserstoffsuperoxydwasser geht ein kleiner Teil des Pervanadates wieder in Lösung. Hierauf wird bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet.

Die eingetretene Umsetzung entspricht folgenden Gleichungen:

Analysiert wurde das gefundene und im Exsiccator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Baryumpervanadat auf folgende Weise:

Das leicht abspaltbare Sauerstoffatom des Salzes wurde gasometrisch mittels eines LUNGE'schen Nitrometers bestimmt. Dieser Apparat war folgendermaßen zusammengestellt: Von zwei kommunizierenden Röhren war die eine, mit Kubikcentimeterteilung kalibrierte, mit einem doppelt durchbohrten Hahn versehen. Die eine Öffnung desselben stand mit der Luft, die andere durch eine Glas-

röhre mit einem Kölbchen in Verbindung. Das Kölbchen enthielt die zu analysierende, abgewogene Substanz, sowie am Platindraht aufgehängt ein kleines Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure, welches so angebracht war, daß durch eine kleine Bewegung die Säure über die Substanz gegossen werden konnte. Die kommunizierenden Röhren enthielten Wasser als Abschluß der im Kölbchen befindlichen Luft. Der Sauerstoff wurde nun aus der Verbindung mittels der verdünnten Schwefelsäure und durch leichtes Erwärmen ausgetrieben. Dies ist beendet, wenn die anfangs rote Lösung eine hellgrüne Färbung angenommen hat. Durch Ablesen der Volumendifferenz vor und nach dem Austreiben des Sauerstoffes, unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur, wurde derselbe gemessen und berechnet. Zum Austreiben des Sauerstoffes sich verdünnter Salzsäure zu bedienen, führt zu Differenzen in der Analyse, da zugleich mit dem Sauerstoff, wie schon früher mitgeteilt, durch HCl Chlor entwickelt wird, was ja die Pervanadate mit charakterisiert.

Das durch die verdünnte Schwefelsäure als Sulfat gefällte Baryum wurde auf die übliche Weise gesammelt und als solches (BaSO_4) zur Wägung gebracht.

Im Filtrat fand sich noch die freie Vanadinsäure, die nach der Methode von GERLAND¹ durch Kaliumpermanganatlösung titrimetrisch bestimmt wurde. Die durch schweflige Säure zu Vanadintetroxyd (V_2O_4) unter Blaufärbung reduzierte Säure wurde nach Verjagen der schwefligen Säure (durch Einleiten von trockener Kohlensäure in die heiße Lösung) mit Kaliumpermanganatlösung bis zur Zurückbildung von Vanadinpentoxyd (V_2O_5) titriert. Hierbei tritt ein Farbumschlag von Blau in Grün, Schwachgelb ein, bis durch Auftreten der schwachrosa Färbung die Titration beendet erscheint.

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.0988 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 6.3 ccm bei 750 mm Barom. und 18° C. = 0.00828132 g = 8.38 %.

Baryum = 0.0625 BaSO_4 = 0.036748 Ba = 37.19 %.

Vanadin = 4.2 ccm $\times$ 0.0064 = 0.026880 V = 27.20 %.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 1877, 1513—1517.

Die Zahl 0.0064 bei der Vanadinbestimmung ist der Koeffizient V, der je einen Kubikcentimeter der verbrauchten Kaliumpermanganatlösung entspricht, berechnet nach dem Sauerstoff, dem ein Kubikcentimeter der Permanganatlösung entsprechen würde. Bei den späteren Bestimmungen des Vanadins nach dieser Methode wird weiter nicht mehr auf diese Zahl hingewiesen.

II.

Angewandte Substanz: 0.1295 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.4 ccm bei 746 mm Barom. und 15° C. = 0.0109845 g = 8.48 %.

Baryum = 0.0820 BaSO₄ = 0.048214 Ba = 37.23 %.

Vanadin = 5.6 ccm × 0.0064 = 0.035840 g = 27.67 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.1430 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.6 ccm bei 743 mm Barom. und 16° C. = 0.012386 g = 8.66 %.

Baryum = 0.0904 BaSO₄ = 0.053153 g = 37.16 %.

Vanadin = 6.15 ccm × 0.0064 = 0.03936 g = 27.52 %.

Angewandt:	0.0988		0.1295		0.1430		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
B =	0.036748	37.19	0.048214	37.23	0.053153	37.16	37.32
V =	0.026880	27.20	0.035840	27.67	0.039360	27.52	27.79
O =	0.0082813	8.38	0.0109845	8.48	0.012386	8.66	8.71

Somit entspricht das Baryumsalz der Formel: Ba (VO₄)₂.

Kaliumpervanadat.

Das Kaliumsalz der Pervanadinsäure wurde auf folgende Weise dargestellt:

Es wurden äquivalente Mengen Ammoniummetavanadat und Ätzkali in Wasser gelöst und bis zum völligen Verjagen des Ammoniaks erhitzt. Aus der hierauf eingedampften Lösung krystallisierte, in Warzenform gruppiert, das Kaliummetavanadat (KVO₃) in weißen Krystallnadeln aus.

Dieses wurde in einem schwefelsäurehaltigen Wasserstoffsuperoxydwasser gelöst. Das in der Lösung entstandene Pervanadat zeigte die charakteristische gelbrote Färbung. Nach vergeblichem Bemühen, das Kaliumpervanadat durch Auskrystallisieren aus der

Lösung zu erlangen, wurde dasselbe durch Alkohol als leichter mikrokristallinischer Niederschlag ausgefällt. Derselbe wurde gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

Das bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknete Kaliumpervanadat wurde wie folgt analysiert:

Der Sauerstoff wurde gasometrisch wie im Baryumsalz durch Austreiben mit verdünnter Essigsäure bestimmt und berechnet.

Die Vanadinsäure wurde aus der restierenden Lösung nach der Methode von Roscoe¹ nach Versetzen mit einigen Tropfen Essigsäure durch Bleiacetat als basisches Bleivanadat gefällt. Der je nach der Konzentration der Lösung hellgelb bis dunkelorange gelb gefärbte Niederschlag wurde hierauf in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Blei durch Schwefelsäure gefällt. Durch Verdampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes wurde die Vanadinsäure rein erhalten und als Vanadinpentoxyd (V_2O_5) zur Wägung gebracht.

Das Alkali, das sich im Filtrate des Bleivanadates befand, wurde dadurch bestimmt, daß man das im Filtrat vorhandene Blei mit Schwefelsäure fällte und nach dem Abfiltrieren vom gebildeten Bleisulfat durch Eindampfen das Kalium in Sulfat überführte.

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.1415 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 11.2 ccm bei 753 mm Barom. und 18° C. = 0.01457 = 10.30 %.

Vanadin = 0.0829 V_2O_5 = 0.0465 V = 32.86 %.

Kalium = 0.0797 K_2SO_4 = 0.035727 K = 25.24 %.

II.

Angewandte Substanz = 0.1240 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.9 ccm bei 746 mm Barom. und 15° C. = 0.012944 g = 10.43 %.

Vanadin = 0.0730 V_2O_5 = 0.04091 V = 32.99 %.

Kalium = 0.0698 K_2SO_4 = 0.031289 K = 25.23 %.

¹ *Ann. Chem. Pharm.* (Suppl.) **6**, 77—116; **7**, 70—87; **8**, 95—112.

III.

Angewandte Substanz: 0.1785 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13.9 cem bei 747 mm Barom. und 16° C. = 0.0181264 g = 10.15 %.

Vanadin = 0.1052 V₂O₅ = 0.058956 V = 33.02 %.

Kalium = 0.1010 K₂SO₄ = 0.045275 K = 25.36 %.

Angewandte Substanz:	0.1415		0.1240		0.1785		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
K =	0.035727	25.24	0.031289	25.23	0.045275	25.36	25.32
V =	0.0465	32.86	0.04091	32.99	0.038956	33.02	33.11
O =	0.01457	10.30	0.012944	10.43	0.0181264	10.15	10.38

Es entspricht also das Kaliumpervanadat der Formel: KVO₄.

Als nächstes Salz stellte ich das

Natriumpervanadat

dar. Die Darstellungsweise entsprach der des Kaliumsalzes.

Äquivalente Mengen Ätznatron und Ammoniummetavanadat wurden in Wasser gelöst, das Ammoniak durch Erhitzen vertrieben, und das aus der konz. Lösung auskrystallisierte, nadelförmige Salz (NaVO₃) mit schwefelsäurehaltigem Wasserstoffsuperoxydwasser in Lösung gebracht. Übereinstimmend mit der Angabe von PÉCHARD tritt bei Gegenwart von zu geringen Mengen Säure ein Zersetzung ein, indem sich die gelbe Färbung unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheiden eines flockig voluminösen, weißen Niederschlages in eine farblose verwandelt. Das in Lösung befindliche Natriumpervanadat wurde durch Alkohol als mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag gefällt, gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und wegen der Fähigkeit, überaus leicht beim Trocknen Sauerstoff abzugeben, noch feucht zur Analyse gebracht.

Die chemische Umsetzung bei der Darstellung des Natriumsalzes entspricht gleichfalls der beim Kaliumsalz:

Auch die Analyse wurde analog der des Kaliumsalzes ausgeführt.

Der Sauerstoff wurde analog dem Baryum- und Kaliumsalz gasometrisch durch Austreiben mit verdünnter Säure (Essigsäure) und leichtes Erwärmen bestimmt.

Die Vanadinsäure durch Fällern mit Bleiacetat aus essigsaurer Lösung als basisches Bleivanadat, Zersetzen dieses mit Salpetersäure und Schwefelsäure, Verdampfen und Glühen des Filtrates, wie bei der Vanadinsäurebestimmung des Kalisalzes.

Das Alkali wurde in dem Filtrat des Bleivanadates nach Entfernen des überschüssigen Bleies durch Schwefelsäure durch Eindampfen und schwaches Glühen als Natriumsulfat bestimmt.

Da das Salz feucht analysiert werden mußte, seiner leichten Zersetzlichkeit wegen, wurde eine unbestimmte Menge davon verwendet und auf die oben angegebene Weise analysiert. Die Resultate wurden durch je ihre Atomgewichte dividiert und ergaben fast gleiche Endresultate, so daß also in der gesuchten Formel ein Natriumatom einem Atom Sauerstoff, das ist dem leicht abspaltbaren, und einem Atom Vanadin entspricht.

Nach dem Resultat entsprach das Natriumpervanadat der analogen Formel: NaVO_4 .

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Menge unbekannt.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.7 ccm bei 746 mm Barom. $11.5^\circ \text{C.} = 0.0115566 \text{ g.}$

Vanadin = 0.0670 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.03754 \text{ g.}$

Natrium = 0.0512 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.016585 \text{ g.}$

Durch die Atomgewichte dividiert ergeben sich folgende Resultate:

Sauerstoff = $0.0115566 : 16 = 0.0007222 = 11.51 \%$.

Vanadin = $0.03754 : 51 = 0.000736 = 37.41 \%$

Natrium = $0.016585 : 23 = 0.000721 = 16.52 \%$

II.

Angewandte Menge unbekannt.

Gefunden:

Sauerstoff = 7.9 ccm bei 745 mm Barom. $16^\circ \text{C.} = 0.0102694 \text{ g.}$

Vanadin = 0.0593 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.033252 \text{ g.}$

Natrium = 0.0461 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.01495 \text{ g.}$

Durch die Atomgewichte dividiert ergeben sich folgende Resultate:

Sauerstoff = $0.0102694 : 16 = 0.000641 = 11.50 \%$.

Vanadin = $0.033252 : 51 = 0.0006520 = 37.22 \%$

Natrium = $0.01495 : 23 = 0.0006502 = 16.74 \%$

Gefunden:					Berechnet
		%		%	%
Na =	0.016585	16.52	0.01495	16.74	16.66
V =	0.03754	37.41	0.033252	37.22	36.95
O =	0.0115566	11.51	0.0102694	11.50	11.59

Ammoniumpervanadat.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat in Wasserstoffsuperoxydwasser mit Alkohol, so fällt nach kurzer Zeit ein gelber flockiger Niederschlag aus, der gesammelt das Ammoniumpervanadat darstellt.

Die Umsetzungsgleichung ist:

Analysiert wurde das Salz auf folgende Weise:

Der leicht abspaltbare Sauerstoff wurde, wie bisher, gasometrisch durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

Das Ammoniak wurde aus der von der Sauerstoffbestimmung restierenden Flüssigkeit mit Natronlauge ausgetrieben und in eine abgemessene Menge einer Zehntelnormalschwefelsäurelösung überdestilliert. In dieser wurde sodann das Ammoniak als Differenz nach Zusatz von Lakmustinktur titrimetrisch bestimmt und berechnet.

In der von der Ammoniakdestillation restierenden Flüssigkeit wurde sodann die Vanadinsäure bestimmt. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert, die Vanadinsäure durch schwefelige Säure zu Vanadintetroxyd reduziert und wie bei der Bestimmung der Vanadinsäure im Baryumsalz weiter behandelt.

Vor der Analyse wurde das Salz über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.1451 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13.3 ccm bei 743 mm Barom. 16° C. = 0.017249 = 11.88 %.

Ammoniak = 10.8 ccm × 0.0017 = 0.018360 = 12.65 %.

Vanadin = 13.15 ccm × 0.00421 = 0.05536 = 38.15 %.

Die Zahl 0.0017 bei der Ammoniakbestimmung ist die Gewichtsmenge Ammoniak, der 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure

entspricht. Der der Kaliumpermanganatlösung entsprechende Koeffizient $V=0.00421$.

II.

Angewandte Substanz: 0.1499 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13.95 ccm bei 744 mm Barom. 18° C. = $0.017935 = 11.96\%$.

Ammoniak = $11.1 \text{ ccm} \times 0.0017 = 0.01887 = 12.58\%$.

Vanadin = $13.6 \text{ ccm} \times 0.00421 = 0.057256 = 38.19\%$.

III.

Angewandte Substanz: 0.1327 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 12.2 ccm bei 745 mm Barom. 16° C. = $0.015861 = 11.95\%$.

Ammoniak = $9.9 \text{ ccm} \times 0.0017 = 0.01683 = 12.68\%$.

Vanadin = $12.0 \text{ ccm} \times 0.00421 = 0.05052 = 38.07\%$.

IV.

Angewandte Substanz: 0.1715 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 15.2 ccm bei 746 mm Barom. 12° C. = $0.020124 = 11.73\%$.

Ammoniak = $12.75 \text{ ccm} \times 0.0017 = 0.021675 = 12.63\%$.

Vanadin = $15.6 \text{ ccm} \times 0.00421 = 0.065676 = 38.29\%$.

Angew. Substanz:	0.1451		0.1499		0.1327		0.1715		Berechnet
Gef.:		%		%		%		%	%
NH ₃ =	0.01836	12.65	0.01887	12.58	0.01683	12.68	0.021675	12.63	12.78
V =	0.05536	38.15	0.057256	38.19	0.05052	38.07	0.065676	38.29	38.34
O =	0.017249	11.88	0.017935	11.96	0.015861	11.95	0.020124	11.73	12.03

Lithiumpervanadat.

Analog dem Kalium- und Natriumpervanadat wurde das Lithiumpervanadat dargestellt.

Ein Gewichtsteil Lithiumcarbonat und zwei Gewichtsteile Ammoniummetavanadat wurden in Wasser gelöst, die Lösung nach dem Vertreiben des Ammoniaks eingedampft und nach ihrer Konzentration mit Wasserstoffsuperoxydwasser im Überschufs versetzt. Das Lithiumpervanadat wurde hierauf durch Alkohol aus der Flüssigkeit als gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt, gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Umsetzung bei der Darstellung des Lithiumsalzes beruht auf folgender Gleichung:

Analysiert wurde das Salz analog dem Kalium- und Natriumsalz. Dasselbe wurde bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet und entsprach nach den Analysen der Formel LiVO_4 .

Der Sauerstoff wurde, wie bisher, gasometrisch bestimmt.

Die Vanadinsäure wurde als basisches Bleivanadat gefällt und wie beim Kalisalz weiter behandelt und bestimmt. Das Lithium wurde im Filtrat nach Fällung des überschüssigen Bleies als Sulfat bestimmt.

Als Analysenresultat ergab sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.2710 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 26 ccm bei 745 mm Barom. $17^\circ \text{C.} = 0.03365 \text{ g} = 12.41 \%$.

Vanadin = $0.2016 \text{ V}_2\text{O}_5 = 0.11298 \text{ g} = 41.69 \%$.

Lithium = $0.1178 \text{ Li}_2\text{SO}_4 = 0.01499 = 5.53 \%$.

II.

Angewandte Substanz: 0.1140 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 11.5 ccm bei 745 mm Barom. $17^\circ \text{C.} = 0.014746 = 12.93 \%$.

Vanadin = $0.0844 \text{ V}_2\text{O}_5 = 0.04729 \text{ V} = 41.48 \%$.

Lithium = $0.0479 \text{ Li}_2\text{SO}_4 = 0.00609 \text{ g} = 5.34 \%$.

III.

Angewandte Substanz: 0.2303 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 22.6 ccm bei 748 mm Barom. $16^\circ \text{C.} = 0.029506 = 12.81 \%$.

Vanadin = $0.1695 \text{ V}_2\text{O}_5 = 0.0949 \text{ V} = 41.20 \%$.

Lithium = $0.1021 \text{ Li}_2\text{SO}_4 = 0.012999 \text{ Li} = 5.64 \%$.

Angewandte Substanz:	0.2710		0.1140		0.2303		Berechnet
Gefunden:		$\%$		$\%$		$\%$	$\%$
Li =	0.01499	5.53	0.00609	5.34	0.012999	5.64	5.73
V =	0.11298	41.69	0.04729	41.48	0.0949	41.20	41.80
O =	0.03365	12.41	0.014746	12.93	0.029506	12.81	13.11

Strontiumpervanadat.

Analog dem Baryumpervanadat wird das Strontiumsalz dargestellt. In einer gesättigten Lösung von Ammoniumpervanadat

fällt Chlorstrontium, jedoch erst nach einigem Stehen, das Strontiumpervanadat in Form eines gelben, flockigen Niederschlages aus.

Beim Versuche, das Strontiumsalz durch Fällern mit Alkohol aus der wässerigen Lösung zu erhalten, wurde ein schön krystallisiertes, ziegelrotes Salz, das Strontiumtetravanadat $\text{SrV}_4\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$, ohne abspaltbaren Sauerstoffgehalt, gefällt. Dasselbe wird am Schlusse der Abhandlung beschrieben werden.

Der gesammelte und mit etwas Wasserstoffsuperoxydwasser nachgewaschene Niederschlag wurde über Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der Analyse die der Formel entsprechende Zusammensetzung.

Die Analyse des Strontiumsalzes wurde genau wie die des Baryumsalzes ausgeführt:

Das Salz wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Sauerstoff gasometrisch, wie bisher, bestimmt. Das Strontium wurde nach der von HAUER'schen¹ Methode als Sulfat gefällt und gewogen, nachdem durch Oxalsäure die Vanadinsäure reduziert worden war. Letztere, zu Tetroxyd reduziert, wurde mit Permanganatlösung bis zur Zurückführung in Vanadinpentoxyd titriert.

Analysenresultate ergaben sich folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.1335 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.95 ccm bei 756 mm Barom. und 12° C. = 0.013358 g = 10.00 %.

Strontium = 0.0766 $\text{SrSO}_4 = 0.03654 \text{ Sr} = 27.37 \%$.

Vanadin = 6.65 ccm $\times 0.0064 = 0.04256 \text{ V} = 31.88 \%$.

II.

Angewandte Substanz: 0.1308 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.5 ccm bei 754 mm Barom. und 14° C. = 0.012586 g = 9.62 %.

Strontium = 0.0754 $\text{SrSO}_4 = 0.0359 \text{ Sr} = 27.44 \%$.

Vanadin = 6.5 ccm $\times 0.0064 = 0.0416 \text{ V} = 31.80 \%$.

III.

Angewandte Substanz: 0.1150 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.6 ccm bei 748 mm Barom. und 16° C. = 0.0112276 g = 9.76 %.

Strontium = 0.0660 $\text{SrSO}_4 = 0.0315 \text{ Sr} = 27.39 \%$.

Vanadin = 5.65 ccm $\times 0.0064 = 0.03616 \text{ V} = 31.43 \%$.

¹ Journ. pr. Chem. (1859) 76, 156—160.

Angewandte Substanz:	0.1335		0.1308		0.1150		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Sr =	0.03654	27.37	0.0359	27.44	0.0315	27.39	27.58
V =	0.04256	31.88	0.0416	31.80	0.03616	31.43	32.12
O =	0.013358	10.00	0.012586	9.62	0.0112270	9.76	10.07

Calciumpervanadat

wird dargestellt, indem man eine gesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat in angesäuertem Wasserstoffsuperoxydwasser mit Chlorcalcium versetzt und eine genügende Menge Alkohol zufügt. Es fällt dann das Calciumsalz nach kurzer Zeit als gelber mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag aus, der gesammelt und getrocknet der Formel $\text{Ca}(\text{VO}_4)_2$ entspricht.

Analysiert wurde das Salz folgendermaßen:

Das Calciumpervanadat wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Sauerstoff wurde gasometrisch mit Zusatz von Essigsäure bestimmt.

Das Calcium wurde nach der Methode von HALBERSTADT¹ bestimmt. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand alsdann mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat in Wasser und unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Essigsäure digeriert, bis alles in Lösung gegangen war.

Dann wurde die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz erhitzt, und langsam unter beständigem Umrühren Essigsäure zugetropft, solange noch ein Oxalatniederschlag entstand. Nach mehrstündigem Stehen im Sandbad bei mäßiger Temperatur wurde abfiltriert, mit einer Mischung von konz. Essigsäure und Alkohol nachgewaschen, im Platintiegel geglüht, und das CaO zur Wägung gebracht.

Die Vanadinsäure wurde im Filtrat zur Trockne eingedampft, durch vorsichtiges Erhitzen die flüchtigen Ammonsalze verjagt, nachdem durch salpetersaures Ammon das Vanadinoxid zu Vanadinsäure oxydiert worden war, und als V_2O_5 gewogen.

¹ Zeitschr. anal. Chem. (1883) 22, 1—4.

Analysenresultate ergaben sich folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.1655 g.

Gefunden:

Sauerstoff=14.5 ccm bei 748 mm Barom. und 15° C.=0.019008 g=11.48 %.

Calcium=0.0338 CaO=0.02414 Ca=14.58 %.

Vanadin=0.1106 V₂O₅=0.061983 V=37.22 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.2320 g.

Gefunden:

Sauerstoff=20.2 ccm bei 748 mm Barom. und 15° C.=0.02646 g=11.40 %.

Calcium=0.0476 CaO=0.0340 Ca=14.65 %.

Vanadin=0.1554 V₂O₅=0.08708 V=37.53 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.1432 g.

Gefunden:

Sauerstoff=12.5 ccm bei 746 mm Barom. und 16° C.=0.016296 g=11.38 %.

Calcium=0.0294 CaO=0.0210 Ca=14.66 %.

Vanadin=0.0927 V₂O₅=0.05199 V=36.30 %.

Angewandte Substanz:	0.1655		0.2320		0.1432		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Ca =	0.02414	14.58	0.0340	14.65	0.0210	14.66	14.81
V =	0.061983	37.22	0.08708	37.53	0.05199	36.30	37.77
O =	0.019008	11.48	0.02646	11.40	0.016296	11.38	11.85

Das

Bleipervanadat

wurde auf folgende Weise dargestellt:

Eine gesättigte Lösung von Ammoniumpervanadat wurde mit Bleiacetat versetzt, wobei das Bleipervanadat als gelber, schwerer, amorpher Niederschlag ausfiel. Da das für das Ammoniumpervanadat verwendete Wasserstoffsuperoxydwasser meist einen geringen Zusatz von Schwefelsäure hat, so muß zuerst die Schwefelsäure des Wasserstoffsuperoxydes durch Bleiacetat als Sulfat gefällt werden, bevor das vanadinsäure Ammon in demselben gelöst wird, um eine Verunreinigung durch Bleisulfat zu verhindern. Der gesammelte Niederschlag wurde mit Wasserstoffsuperoxydwasser, aus dem gleichfalls die Schwefelsäure entfernt war, ausgewaschen und hierauf im Exsiccator getrocknet.

Die Darstellung entspricht der Gleichung:

Die Analysenresultate ergeben, wie später ersichtlich, die Richtigkeit der Formel: $\text{Pb}(\text{VO}_4)_2$.

Die Analyse wurde ausgeführt wie die des Baryumsalzes.

Der Sauerstoff wurde gasometrisch gemessen, das Blei als Sulfat gefällt und als solches gewogen und die reduzierte Vanadinsäure titrimetrisch durch Chamäleonlösung bestimmt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I.

Angewandte Substanz: 0.1321 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 7.2 ccm bei 754 mm Barom. und 18° C. = 0.009382 g = 7.10 %.

Blei = 0.0908 PbSO_4 = 0.0620 Pb = 46.93 %.

Vanadin = 4.75 ccm $\times$ 0.0064 = 0.0304 V = 23.01 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1915 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 10.5 ccm bei 748 mm. Barom. und 15° C. = 0.01373 = 7.17 %.

Blei = 0.1317 PbSO_4 = 0.0899 Pb = 46.94 %.

Vanadin = 6.9 ccm $\times$ 0.0064 = 0.04416 = 23.00 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.2215 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13 ccm bei 750 mm Barom. und 17° C. = 0.015733 = 7.10 %.

Blei = 0.1522 PbSO_4 = 0.1039 Pb = 46.90 %.

Vanadin = 8 ccm $\times$ 0.0064 = 0.0512 V = 23.11 %.

Angewandte Substanz:	0.1321		0.1915		0.2215		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Pb =	0.0620	46.93	0.0899	46.94	0.1039	46.90	47.36
V =	0.0304	23.01	0.04416	23.00	0.0512	23.11	23.34
O =	0.009382	7.10	0.013730	7.17	0.015733	7.10	7.32

Silberpervanadat.

Analog dem Bleisalz wurde das Silberpervanadat dargestellt. Da das Wasserstoffsuperoxydwasser salzsäurehaltig war, wurde zuerst die Salzsäure mit Silbernitrat als Chlorsilber gefällt und mit diesem salzsäurefreien Wasserstoffsuperoxydwasser eine gesättigte Lösung

von Ammoniumpervanadat dargestellt. In dieser wurde sodann mit Silbernitrat das Silberpervanadat als gelbbrauner, dicker Niederschlag ausgefällt. Derselbe wurde gesammelt und mit salzsäure- und schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxydwasser nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Umsetzung tritt ein nach der Gleichung:

Analysiert wurde das Salz auf folgende Weise: Der Sauerstoff wurde gasometrisch bestimmt.

Das Silber wurde durch Chlorammonium gefällt, in der bekannten Weise behandelt und als Chlorsilber zur Wägung gebracht.

Die Vanadinsäure wurde im Filtrat durch Abdampfen und Glühen als Vanadinpentoxyd gewogen und berechnet.

Die Analysenresultate, die dem Silbersalz die Formel AgVO_4 geben, sind folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.1630 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.9 ccm bei 743 mm Barom. und 15° C. = 0.01158 g = 7.10 %.

Silber = 0.1023 AgCl = 0.0769 Ag = 47.17 %.

Vanadin = 0.0660 V_2O_5 = 0.0369 V = 22.63 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1665 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.9 ccm bei 745 mm Barom. und 12° C. = 0.011785 g = 7.07 %.

Silber = 0.1063 AgCl = 0.0804 Ag = 48.04 %.

Vanadin = 0.0670 V_2O_5 = 0.03755 V = 22.55 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.2234 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 11.9 ccm bei 745 mm Barom. und 12° C. = 0.015747 g = 7.04 %.

Silber = 0.1428 AgCl = 0.107473 Ag = 48.10 %.

Vanadin = 0.0892 V_2O_5 = 0.0499 V = 22.33 %.

Angewandte Substanz:	0.1630		0.1665		0.2234		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Ag =	0.0769	47.17	0.0804	48.04	0.107473	48.10	48.43
V =	0.0369	22.63	0.03755	22.55	0.0499	22.33	22.87
O =	0.01158	7.10	0.011785	7.07	0.015747	7.04	7.17

Als letztes Salz möchte ich noch das

Cadmiumpervanadat

bringen. Eine konz. Lösung von zwei Teilen Ammoniummetavanadat und einem Teil Cadmiumsulfat wurde mit schwefelsäurehaltiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Nach einigem Stehen fiel das Cadmiumpervanadat als schöner gelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag aus; derselbe wurde gesammelt und mit Wasserstoffsuperoxydwasser nachgewaschen.

Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

so daß das Cadmiumsalz der Formel $\text{Cd}(\text{VO}_4)_2$ entspricht.

Bei der Analyse wurde der Sauerstoff gasometrisch bestimmt.

Das Cadmium wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid bestimmt. Die durch den Schwefelwasserstoff reduzierte Vanadinsäure-Lösung wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes titrimetrisch mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Die Analysenresultate sind folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.2304 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 14.4 cem bei 756 mm Barom. und 16° C. = 0.018994 g = 8.24 %.

Cadmium = 0.09643 CdS = 0.075 Cd = 32.55 %.

Vanadin = 10.6 cem $\times$ 0.0064 = 0.068 V = 29.51 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1575 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.9 cem bei 752 mm Barom. und 15° C. = 0.013015 g = 8.26 %.

Cadmium = 0.0660 CdS = 0.0514 Cd = 32.63 %.

Vanadin = 7.3 cem $\times$ 0.0064 = 0.04672 V = 29.66 %.

Angewandte Substanz:	0.2304		0.1575		Berechnet
Gefunden:		%		%	%
Cd =	0.075	32.55	0.0514	32.63	32.74
V =	0.068	29.51	0.04672	29.66	29.82
O =	0.018994	8.24	0.013015	8.26	9.35

Außer den hier angeführten Salzen der Übervanadinsäure versuchte ich noch die analogen Salze von Magnesium, Aluminium, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer darzustellen, erhielt jedoch teils bekannte, teils komplizierte Verbindungen, welche keinen leicht abspaltbaren Sauerstoff enthielten, also nicht zur Klasse der Pervanadate gehörten.

Die freie Säure zu gewinnen, ist mir nur unvollständig gelungen, da das gewonnene Produkt der allzugeringen Quantität wegen nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Jedoch zeigte die Säure gelöst die den Pervanadaten eigene charakteristische rote Färbung und gab auf Salzsäurezusatz sowohl Sauerstoff wie Chlor frei. Die freie Säure wurde folgendermaßen dargestellt:

Aus dem Ammoniummetavanadat wurde durch Glühen das Ammoniak entfernt und die hierdurch gewonnene rotbraune Vanadinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht. Die erhaltene Lösung der freien Säure wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und bildete schmutziggelbe Krusten, die die oben angeführte Reaktion zeigten.

Betreffs der relativen Beständigkeit der übervanadinsäuren Salze möchte ich noch folgenden Versuch beifügen. Bei der nochmaligen Analyse eines Baryumsalzes, das vor ca. einem Jahre dargestellt und analysiert worden war, zeigte sich nach Verlauf dieses Jahres ein Verlust von 1% Sauerstoff.

Zum Schluß möchte ich noch einige einfache Salze anführen, die ich bei der Darstellung der Pervanadate als Nebenprodukte erhielt, oder wie das später folgende Mangansalz bei der Darstellung des Manganpervanadates an dessen Stelle. Dieselben sind schon bekannt, das Strontiumsalz nur durch die Darstellung verschieden, das Calciumsalz durch den Mindergehalt von einem Molekül Krystallwasser, das Mangansalz dadurch, daß es krystallinisch erhalten wurde, während es bis jetzt nur als braunroter Niederschlag bekannt war.

Das

Strontiumtetravanadat

fiel, wie schon bei der Darstellung des Strontiumpervanadates mitgeteilt wurde, aus dem Filtrate des Strontiumpervanadatniederschlags durch Alkoholzusatz in Form orangegelber, schöner rhombischer Blättchen aus. Nach dem Abfiltrieren krystallisierte nach einigem Stehen dasselbe Salz in größeren, schönen, ziegelroten Kry-

stallen aus. Das Salz entspricht der Formel $\text{SrV}_4\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$. Seine Analyse wurde dem Strontiumpervanadat entsprechend ausgeführt.

	Gefunden:			Berechnet:
Sr =	13.75	13.35	13.74 %	13.89 %
V =	32.62	32.59	32.60 „	32.40 „

Das

Calciumvanadat

unterscheidet sich von dem schon bekannten durch den Mindergehalt von einem Molekül Krystallwasser. Es wurde dargestellt durch Versetzen einer AmmoniummetavanadatLösung mit Chlorcalcium und Ausfällen mit Alkohol in Form von hellgelben Nadeln. Es entspricht der Formel $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Analyse wurde dem Calciumpervanadat entsprechend ausgeführt.

	Gefunden:			Berechnet:
Ca =	13.67	13.58	%	13.69 %
V =	34.45	34.63	„	34.93 „

Manganvanadat.

Das bisher als amorpher Niederschlag bekannte Manganvanadat erhielt ich krystallinisch ohne Krystallwasser auf folgende Weise:

Beim Versetzen einer AmmoniummetavanadatLösung mit Mangansulfat fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich, längere Zeit im Kochen erhalten, in rotbraune, sechsseitige Plättchen umsetzt, welche der Formel $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ entsprechen.

Bei der Analyse wurde das Mangan durch Natriumkarbonat gefällt und als Mn_3O_4 gewogen, während das Vanadin titrimetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde.

	Gefunden:			Berechnet:
Mn =	21.77	21.76	%	21.73 %
V =	40.22	40.26	„	40.31 „

Würzburg, *Technologisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1897.