

grüner Ultramarine verschiedene aber constante Zusammensetzung haben.

Ich gedenke auch die Einwirkung anderer Metallsalze auf grünes Ultramarin zu untersuchen und hoffe auf diese Weise die chemische Constitution des grünen Ultramarins endgiltig feststellen zu können.

Herrn Prof. Dr. V. Wartha, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausführte und der mir seinen Rath zu Theil werden liefs, spreche ich meinen besten Dank aus.

Budapest, chem.-techn. Laboratorium des kgl. ungar. Josef's-Polytechnikums.

Zur Kenntnifs vanadinsaurer Salze :

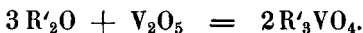
von C. Radau*).

(Hierzu Taf. I, Fig. 1 bis 8.)

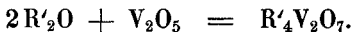
Die Vanadinsäure, deren Anhydrid die höchste Oxydationsstufe des Vanadins, Vanadinpentoxyd (V_2O_5) ist, bildet mit Basen basische, neutrale und saure Salze.

Die basischen und neutralen Vanadate haben eine den Ortho-, Pyro- und Metaphosphaten analoge Zusammensetzung und daher auch dieselben Bezeichnungen erhalten :

Orthovanadat, Drittelvanadat, dreibasisch



Pyrovanadat, Halbvanadat, zweibasisch



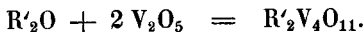
Metavanadat, Normales Vanadat, neutral



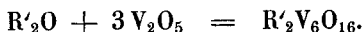
*) Aus dessen Dissertation, Berlin 1888.

Diesen schliefsen sich die sauren Vanadate an :

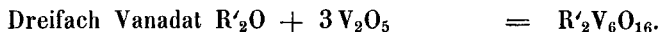
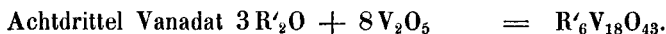
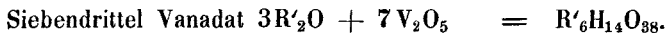
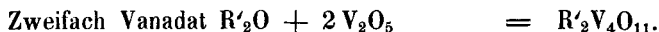
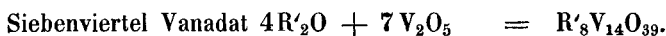
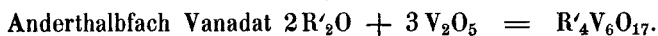
Zweifach saures Vanadat (Tetranvanadat)



Dreifach saures Vanadat (Hexavanadat)



Zwischen den normalen und diesen sauren Salzen existiren noch intermediäre Sättigungsstufen von Basen mit Vanadinsäure, welche bei den meisten Metallen vorzugsweise leicht zu entstehen scheinen. Es sind folgende hauptsächlich aufgefunden worden :



Mit diesen ist die Anzahl solcher Sättigungsstufen noch nicht erschöpft. Es existirt z. B. noch ein Sechsfünftel Vanadat des Lithions $\text{Li}_{10}\text{V}_{12}\text{O}_{35} + 30 \text{ aq.}$ (Rammelsberg).

Diese complicirten Salze werden wohl besser als Doppelsalze variirender Mengen von normalen, zweifachen und dreifachen Vanadaten *) aufgefaßt. Der einfacheren Nomenclatur wegen sind obige Bezeichnungen der Vanadate in vorliegender Arbeit beibehalten.

Untersuchungen über die Säure dieses interessanten Elementes und deren Salze sind zuerst von Berzelius (1831)

*) Ber. d. Berl. Ak. d. Wiss. 1883 : Rammelsberg, Beiträge zur Kenntniß der vanadinsäuren und phosphorsäuren Salze, S. 18; Wiedemann's Annalen 20, 928.

angestellt worden*). In seiner classischen Arbeit : „*Ueber das Vanadin und seine Verbindungen*“ beschreibt er nur zwei Reihen von Salzen :

1) *Neutrale Salze* (meist weifs gefärbt).

2) *Saure Salze* (meist roth).

Die Angaben Berzelius' über die vanadinsauren Salze sind meist nur qualitativer Natur. Für die Mehrzahl dieser Verbindungen hat er keine Formeln aufgestellt. Berzelius hielt bekanntlich das Vanadindioxyd für das Element Vanadin, in Folge dessen das Pentoxyd, die Vanadinsäure, für ein Trioxyd. Die Annahme dieses säurebildenden Trioxydes veranlafste ihn, Vanadin mit Chrom und Molybdän zu vergleichen und die sauren Vanadate als den Dichromaten analoge Verbindungen aufzufassen.

C. v. Hauer stellte dann in den Jahren 1856 bis 1860 *Vanadate* von *Ammonium*, *Natrium*, *Baryum*, *Strontium* und *Calcium* dar**). Spätere Arbeiten haben nur zum Theil die Resultate seiner Untersuchungen bestätigt.

Die Entdeckung Rammelsberg's von dem Isomorphismus des Vanadinit mit dem Pyromorphit und Apatit machte zuerst zweifelhaft, dafs Vanadin dem Chrom verwandt sei, stellte es vielmehr dem Phosphor näher.

Roscoe fand darauf (1867), dafs der bisher für Vanadin gehaltene Körper Vanadindioxyd oder ein Nitrid dieses Elementes und dafs das säurebildende Oxyd ein Pentoxyd V_2O_5 ist. Demgemäfs wurde das Vanadin mit Phosphor, Arsen und Antimon in eine Reihe gestellt. Die von Roscoe dargestellten Verbindungen waren vorzüglich basische Vanadate (des Bleis und Silbers)***).

*) Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 1.

) C. v. Hauer, Wien. Ak. Ber. **21, 334; **39**, 451. Journ. pr. Ch. **69** (1856), 401; **76** (1859), 156; **80** (1860), 328.

***) Journ. Chem. Soc. **24**, 29. Diese Annalen Supplbd. **8**, 101.

In den darauf folgenden Arbeiten über die *Vanadate* von Cornelly*) (*Thallium*), Norblad**) (*Alkalien und Erden*), Crow***), Baker und Segiura†) (*Magnesium*), Rammelsberg††) (*Alkalien*), Manasse†††) (*Erdalkalien*) sind vornehmlich nur Alkalien und Erden berücksichtigt worden.

Ueber die *Vanadate der Schwermetalle* sind bisher nur vereinzelte und wenig ausführliche Angaben gemacht worden.

Außer den bereits erwähnten Mittheilungen von Berzelius und Roscoe hatte Ditte*) zunächst auf trockenem Wege (Schmelzen eines Gemisches von Bromnatrium und dem Jodid des betreffenden Metalls mit Vanadinsäure) Metallverbindungen der letzteren erhalten. In neuerer Zeit hat Ditte**) auf nassem Wege Vanadate der meisten anorganischen, wie auch organischer Basen dargestellt. Auf seine Angaben wird, soweit dieselben die Schwermetalle betreffen, bei den einzelnen Metallen näher eingegangen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit war der Versuch, die *normalen und sauren Vanadate* von *Mangan, Nickel, Cobalt, Zink, Cadmium und Kupfer* durch Umsetzung der verschiedenen Kalivanadate mit den betreffenden Metallsalzen (in Lösung) darzustellen und eingehender zu untersuchen.

Vorausgeschickt sei hier gleich, daß mit wenigen Ausnahmen die Bildung von Doppelsalzen vorherrschend war.

*) Diese Annalen **166**, 155.

**) Norblad, Bidrag till k n nedom om Vanadiums Amfidsalter. Upsala Universitets Arsskrift 1873.

***) Journ. Chem. Soc. **30**, 460.

†) Daselbst **35**, 715.

††) Ber. d. Berl. Ak. d. Wiss. 1883.

†††) Inaug.-Diss., Berlin 1886.

*) Compt. rend. **96**, 1049.

) Daselbst **104, 1061, 1168, 1705, 1844; **105**, 813.

Die krystallographische Bestimmung der mefsbaren Salze ist von Herrn Privatdocenten Dr. Fock gütigst ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, demselben an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen und seine bereitwilligen Bemühungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die wenig genauen Angaben über die Darstellung *saurer Kalivanadate*, sowie der Umstand, dafs bei der Darstellung derselben einige neue Verbindungen entstanden, gaben die Veranlassung, zunächst einige Untersuchungen über die Entstehungsweise dieser Salze vorzunehmen, um Methoden zu finden, nach welchen man constante saure Kalivanadate in gröfseren Quantitäten darstellen kann.

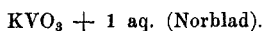
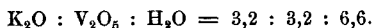
Darstellung der Kalivanadate.

Das Ausgangsproduct für die Darstellung von Vanadaten ist das käufliche *Ammoniumvanadat*. Man reinigt dasselbe zweckmäfsig durch mehrfaches Umkrystallisiren (3 bis 4 Mal) unter Zusatz von Ammoniak. Aus diesem möglichst fein gepulverten Ammoniumvanadat erhält man durch Erhitzen (am besten auf einem Platinblech mit umgebogenen Rändern) reine Vanadinsäure von rothbrauner (feiner gepulvert : gelber) Farbe. Es empfiehlt sich, die Temperatur nicht bis zum Schmelzen der Masse zu steigern, da sonst durch das entweichende Ammoniakgas leicht etwas V_2O_5 zu V_2O_4 reducirt werden könnte. Durch Schmelzen der auf diese Weise erhaltenen Vanadinsäure mit der äquivalenten Menge kohlen sauren Kalis erhält man normales vanadinsaures Kali. Die in heifsem Wasser aufgelöste Schmelze liefert beim freiwilligen Verdunsten kleine weifse, kugelig gruppirte Krystalle, oder beim Eindampfen weifse Rinden.

Die Analyse eines auf diese Weise dargestellten Präparates lieferte folgende Resultate :

Angewandte Substanz :	Erhalten :
1. 0,5081 g Glühverlust :	0,0602 g = 11,85 pC. H ₂ O.
2. 0,2596 g " "	0,0306 g = 11,79 " "
3. 0,1538 g lieferten :	0,0893 g = 58,07 " V ₂ O ₅ .
4. 0,1853 g " "	0,1077 g = 58,14 " "

Hieraus berechnet sich das Verhältnifs :



	Berechnet	Gefunden	
K ₂ O	30,09	—	—
V ₂ O ₅	58,38	58,07	58,14
H ₂ O	11,53	11,85	11,79.

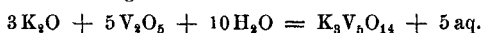
Nach Norblad entsteht nun das *zweifach vanadinsäure Kali*, wenn man zu einer heißen, nicht zu verdünnten Lösung von normalem Kalivanadat so lange unter Umrühren Essigsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit bleibend dunkelroth wird. Nach seiner Angabe sollen sich hieraus orangegelbe Rinden von $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 4\text{aq.}$ ausscheiden. Bei Anwendung einer verdünnteren Lösung von KVO_3 erhält man gelbe glänzende Blättchen von der Zusammensetzung $2\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 7\text{aq.}$

Nach Norblad's Vorschrift operirend, wurden meist glänzendrothe Krystalle erhalten, deren Analyse aber zu der Formel $3\text{K}_2\text{O} + 5\text{V}_2\text{O}_5 = \text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ führte. Nur bei Zusatz eines die berechnete Menge weit überschreitenden Quantums Essigsäure konnte das zweifachsaure Kalivanadat in wenig dankbarer Ausbeute erhalten werden.

Fünfdrittelfach vanadinsaures Kali.

Man erhält diese Verbindung in sehr reichlicher Ausbeute auf folgende Weise : 20 g normales Kalivanadat werden in 100 cbcm heißem Wasser gelöst. Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung fügt man allmählich in kleinen Portionen unter Umrühren circa 22 bis 23 cbcm einer 30procentigen Essigsäure. Es ist nothwendig, daß die Säure, be-

sonders der zuerst zugesetzte Theil derselben, noch bedeutend (circa auf das vier- bis fünffache Volumen) verdünnt werde, da im anderen Falle leicht eine Zersetzung unter Ausscheidung von Vanadinsäure eintritt. Bei den hier beschriebenen Präparaten wurde der Zusatz der Säure in der Weise geregelt, daß die ganze Operation fast eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Die klare im anderen Fall filtrirte Lösung durch weiteres Eindampfen bis zur Sättigung concentrirt, lieferte beim freiwilligen Verdunsten kleine dunkelrothe Krystalle von lebhaftem Glanz in sehr reichlicher Ausbeute. Mehrfach wiederholt, gab dieses Verfahren stets die gleiche Verbindung und wurden so gröfsere Mengen derselben gewonnen von der Zusammensetzung :



Angewandte Substanz :		Erhalten :	
I. 1.	0,4510 g Glühverlust :	0,0600 g = 13,30 pC.	H ₂ O.
2.	0,7808 g lieferten	0,5159 g = 66,07 "	V ₂ O ₅ .
3.	0,3424 g "	0,2266 g = 66,18 "	" "
4.	0,9901 g "	0,2001 g = 20,21 "	K ₂ O.
Berechnet		Gefunden	
K ₂ O	20,52	20,21	
V ₂ O ₅	66,38	66,07	66,18
H ₂ O	13,10	13,30	
100,00		99,63.	

Die Analysen von zwei anderen auf gleiche Weise gewonnenen Präparaten ergaben :

	II.		III.	
V ₂ O ₅	65,76	65,87	65,88	66,14
H ₂ O	13,50	13,69	13,47,	

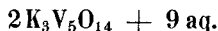
zeigten demnach vollkommene Identität mit I.

Löslichkeitsbestimmung. — Diese sowohl, als auch die später folgenden Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der von V. Meyer angegebenen Methode ausgeführt. In 11,3935 g Wasser waren 2,1870 g des Salzes gelöst (bei T = 17,5°). In 100 Th. Wasser lösen sich bei 17,5° 19,2 Th. des Salzes.

Ein saures Kalivanadat von dieser Zusammensetzung ist bisher noch nicht dargestellt. Ausser den basischen, neutralen, zwei- und dreifachsauren Kalisalzen ist nur ein anderthalbfach vanadinsaures Kali erhalten worden. Rammelsberg beschreibt es als braunrothen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Ditt e giebt an, orangegelbe Krystalle von der Zusammensetzung $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{aq.}$ erhalten zu haben.

Zuweilen enthielten die auf ähnliche Weise dargestellten Präparate des fünfdrittelfachen vanadinsauren Kalis etwas weniger Krystallwasser. Auch aus den Mutterlaugen der oben beschriebenen Präparate schossen häufig noch Krystalle, zuweilen von beträchtlicher Gröfse, an. Es waren deutlich zwei von einander verschiedene Krystallarten zu unterscheiden, welche bald gleichzeitig, bald getrennt auftraten.

Die Analyse erwies ihre Identität in der Zusammensetzung :



Das *fünfdrittelfach vanadinsaurer Kali* ist demnach *dimorph*. Es gelang, die eine Krystallform durch Umkrystallisiren in die andere überzuführen.

Krystalle A.

Angewandte Substanz :	Erhalten :
I. 1. 0,4443 g Glühverlust :	0,0539 g = 12,13 pC. H_2O .
2. 0,3821 g lieferten :	0,2561 g = 67,02 " V_2O_5 .
3. 0,3125 g "	0,2091 g = 66,92 " "
4. 1,1611 g "	0,2480 g = 21,36 " K_2O .

Analysen von zwei anderen identischen Präparaten.

	II.	III.
V_2O_5	67,24	67,73 67,59
H_2O	12,46	12,12 11,97.

Krystalle B.

Angewandte Substanz :	Erhalten :
1. 0,2100 g Glühverlust :	0,0249 g = 11,86 pC. H_2O .
2. 0,2777 g lieferten :	0,1861 g = 67,01 " V_2O_5 .
3. 0,1983 g "	0,1327 g = 66,90 " "
4. 0,8031 g "	0,1688 g = 21,01 " K_2O .

Die Analyse eines zweiten Präparates derselben Krystallart lieferte 12,82; 12,74 pC. H_2O und 67,39 pC. V_2O_5 .

	Berechnet für $2\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + 9\text{aq.}$	Gefunden			
		A.		B.	
K_2O	20,80	21,36		21,01	
V_2O_5	67,25	67,02	66,92	67,01	66,90
H_2O	11,95	12,13		11,86	
	100,00	100,46		99,83.	

Krystallographisches.

A. System : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,5902 : 1 : 0,6040.$$

$$\beta = 62^\circ 20'.$$

Beobachtete Formen :

$$a = \infty P \infty \{100\}; \quad b = \infty P \infty \{010\};$$

$$c = 0P \{001\}; \quad n = \infty P 2 \{120\};$$

$$q = P \infty \{011\}; \quad r = +P \infty \{\bar{1}01\};$$

$$l = \infty P 2 \{210\}; \quad m = \infty P \{110\}.$$

Große rothbraun gefärbte Krystalle, meist von kurz prismatischem Habitus, Fig. 1, Taf. I, seltener dick tafelförmig nach dem Orthopinakoid (a). Das Hemidoma r wurde nur an wenigen Krystallen in untergeordneter Ausbildung wahrgenommen, desgleichen die Basis c nur an einem einzigen Individuum. Von den Prismen war regelmäfsig nur dasjenige mit zweifacher Klineaxe ausgebildet, während die beiden übrigen nur selten und ganz untergeordnet auftraten, bezw. sich als Streifung des Prismas n bemerklich machten.

Beobachtet

$$a : c = 100 : 001 = 62^\circ 20'$$

$$q : q = 011 : 0\bar{1}1 = 56^\circ 24'$$

$$a : r = 100 : \bar{1}01 = 57^\circ 44'.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene.

B. System : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5931 : 1 : 3,0752.$$

$$\beta = 78^\circ 10'.$$

Beobachtete Formen :

$$c = OP \{001\}; o = +P \{\bar{1}11\}; p = -P \{111\}.$$

Gelblich roth gefärbte Pyramiden, deren Spitzen zum Theil durch die Basis abgestumpft sind, Fig. 2, Taf. I.

Beobachtet

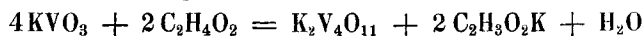
$$o : o = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 113^{\circ}14'$$

$$o : c = \bar{1}11 : 001 = 80^{\circ}21'$$

$$p : c = 111 : 001 = 68^{\circ}34'.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis (c).

Das normale Vanadat giebt sonach selbst mit weit mehr als der berechneten Menge Essigsäure nicht das zweifach saure Vanadat, sondern weniger saure Zwischenproducte oder Doppelsalze. Erst als demselben etwa das Vierfache der nach der Gleichung :



berechneten Menge Essigsäure, mit viel Wasser verdünnt, zugesetzt wurde, krystallisirte aus der dunkelroth gefärbten Lösung, nachdem man etwas niedergefallene Vanadinsäure abfiltrirt hatte, zweifach saures Salz $K_2O + 2V_2O_5 + 4aq.$ in kleinen rothen goldglänzenden Schuppen und Blättchen. Die Ausbeute war wenig dankbar.

Bedeutend reichlicher ist die Ausbeute an zweifachsaurem Kalivanadat, wenn man nach dem Zusatz der Essigsäure etwas Alkohol zufügt, oder das Salz aus der Lösung mit Alkohol ausfällt. Das zweifach saure Salz setzt sich dann in größerer Menge als orangerotes krystallinisches Pulver ab, welches in Wasser leicht löslich ist. Es zeigte bei verschiedenen Darstellungen verschiedenen Krystallwassergehalt*), bald 3 Mol. wie das von Berzelius dargestellte zweifach vanadinsäure Kali $K_2V_4O_{11} + 3aq.$, bald $3\frac{1}{2}$ Mol. ($2K_2V_4O_{11} + 7aq.$, Norblad), oder 4 Mol. ($K_2V_4O_{11} + 4aq.$, Rammelsberg).

*) Die Analysen der so erhaltenen zweifach sauren Vanadate sind in meiner Dissertation S. 11, 12, 13, 14 mitgetheilt.

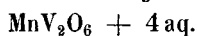
Die Eigenschaft, mit Wasser in den mannigfaltigsten Verhältnissen krystallisirende Hydrate zu bilden, scheint den Vanadaten gemein zu sein, so krystallisirt das normale Kalivanadat mit 1 aq., 7 aq. und nach Ditt e noch mit 3 aq., 4 aq., 6 aq., 25 aq., das zweifache Kalivanadat mit 3 aq., $3\frac{1}{2}$ aq., 4 aq., nach Ditt e auch mit 8 aq., 10 aq.

Manganvanadate.

Berzelius hat das neutrale Manganvanadat durch Mischen des Manganchlorürs mit einer Lösung von normalem Kalivanadat, wovon das erstere im Ueberschufs vorhanden war, und Fällen dieses Gemisches mit Alkohol erhalten. Der Niederschlag ist ein ockergelbes Pulver. Durch Lösen desselben in Wasser und freiwilliges Verdunsten erhielt Berzelius das vanadinsaure Manganoxydul in kleinen Krystallen von so dunkelbrauner Farbe, dafs sie schwarz erscheinen.

Das zweifach vanadinsaure Manganoxydul hat Berzelius durch Mischen des zweifachen Kalivanadats mit dem Mangansalz und Fällen mit Alkohol erhalten. Es gleicht im Aussehen dem neutralen und ist in Wasser schwer löslich. Die gelbgefärbte Auflösung setzt beim Verdunsten kleine rothe Krystallkörner ab.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dafs der Zusatz von Alkohol zu Gemischen von Vanadaten und Metallsalzen, die bereits einen Niederschlag enthalten, oder zu solchen, die an und für sich klar bleiben, sich nicht empfiehlt, weil man im ersten Fall den Niederschlag durch in Alkohol schwer lösliche Salze verunreinigt, im letzteren leicht ein Gemenge schwerer löslicher Vanadate erhalten kann. Umkrystallisiren solcher Niederschläge giebt sehr wenig dankbare Ausbeuten, da dieselben in Wasser schwer löslich sind.

1) *Normales Manganvanadat*,

Eine Lösung von 20 g normalem Kalivanadat in 250 cbcm Wasser wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Mangansulfat (circa 20 g in 250 cbcm Wasser) gemischt, nachdem man beide Lösungen fast bis zum Sieden erhitzt hatte. Es schied sich ziemlich reichlich ein rothbrauner Niederschlag aus, welcher, nachdem man das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt hatte, abfiltrirt und mit Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis im Waschwasser Schwefelsäure nicht mehr nachzuweisen war. Beim Auswaschen löst sich der Niederschlag zum Theil, wodurch das Waschwasser gelb gefärbt wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder zwischen Filtrirpapier erhält man ein rothbraunes Pulver, welches unter dem Mikroskop winzige Krystallnadeln zeigt. — Beim Schmelzen verliert die Substanz ihr Krystallwasser und hinterläßt eine grauschwarze Masse, welche meist etwas von dem bläulichen Metallglanz der geschmolzenen Vanadinsäure zeigt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem etwas mehr löslich; leicht wird es dagegen auf Zusatz einer verdünnten Säure gelöst. Bei 120° verlor die Substanz 15,59, bei 200° 20,71 pC. H₂O.

Angewandte Substanz :		Gefunden :	
1.	0,1989 g Glühverlust :	0,0447 g =	22,49 pC. H ₂ O.
2.	0,1945 g " "	0,0433 g =	22,26 " "
3.	0,2375 g lieferten :	0,1330 g =	56,01 " V ₂ O ₅ .
4.	0,3559 g " "	0,2008 g =	56,43 " "
5.	0,4327 g " "	0,2434 g =	56,25 " "
6.	0,8816 g " "	0,1944 g =	22,05 " MnO.

Berechnet für MnV ₂ O ₆ + 4aq.		Gefunden		
MnO	21,82		22,05	
V ₂ O ₅	56,06	56,01	56,25	56,43
H ₂ O	22,12		22,26	22,49
<hr/>		<hr/>		
100,00		100,56.		

2) Normales vanadinsaures Mangankali,



Wendet man statt der heißen verdünnten Lösungen concentrirtere in der Kälte an, so erhält man nicht das einfache Manganvanadat, sondern Doppelsalze von Kaliummetavanadat und Manganmetavanadat.

Eine Lösung von 20 g normalem Kalisalz in 100 cbcm Wasser wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas mehr als der berechneten Menge (circa 20 g in 100 cbcm Wasser) Mangansulfat gemischt. Der entstehende voluminöse ockerbraune Niederschlag unterscheidet sich schon in der Farbe wesentlich von dem zuvor beschriebenen und erinnert eher an das von Berzelius beschriebene Manganvanadat. In ihrem sonstigen Verhalten zeigte die Substanz vollkommene Analogie mit der vorigen.

Es wurden zwei auf gleiche Weise dargestellte Präparate analysirt.

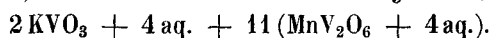
I. Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,3693 g Glühverlust :	0,0675 g = 18,28 pC. H_2O .
2. 0,2147 g lieferten :	0,1240 g = 57,76 " V_2O_5 .
3. 0,2338 g "	0,1351 g = 57,77 " "
4. 0,7007 g "	0,1409 g = 20,11 " MnO .
5. 0,9434 g "	0,0365 g = 3,87 " K_2O .

II. Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,3017 g Glühverlust :	0,0568 g = 18,83 pC. H_2O .
2. 0,2485 g "	0,0466 g = 18,76 " "
3. 0,4246 g lieferten :	0,2478 g = 58,37 " V_2O_5 .
4. 0,5414 g "	0,3179 g = 58,71 " "
5. 1,0100 g "	0,2076 g = 20,55 " MnO .

	Berechnet für $2 \text{KVO}_3 + 7 \text{MnV}_2\text{O}_6 + 25 \text{aq.}$	Gefunden	
K_2O	3,76	3,87	—
MnO	19,88	20,11	20,55
V_2O_5	58,36	57,76 57,77	58,37
H_2O	18,00	18,28	18,76
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,03.	

Obgleich das Product unterm Mikroskop homogen erscheint, mag es doch bedenklich sein, dasselbe als Doppelsalz anzusprechen. Wissen wir doch, dafs je nach der Concentration der Lösungen Producte, die dieselben Componenten enthalten, in ihrer quantitativen Zusammensetzung sehr variiren können, so dafs es auch hier nicht unmöglich erscheint, dafs bei veränderter Concentration ganz andere Salze erhalten werden könnten.

3) *Normales vanadinsaures Mangankali,*



Wenn man den eben beschriebenen Niederschlag in einem grofsen Ueberschufs von Wasser löst und durch freiwilliges Verdunsten umkrystallisiren läfst, erhält man kleine dunkelrothbraune Krystalle. Unter dem Mikroskop gewahrt man, dafs dieselben aus feinen kugelig gruppirtten Krystallnadeln zusammengesetzt sind. Aehnliche Krystalle schieden sich auch nach längerer Zeit aus dem gelbgefärbten Waschwasser der oben beschriebenen Niederschläge aus. Beim Pulvern oder Zerdrücken zwischen Filtrirpapier liefern sie ein bedeutend heller gefärbtes braunes Pulver. In allen Fällen war die Ausbeute sehr gering.

Angewandte Substanz :		Gefunden :	
1.	0,1479 g Glühverlust :	0,0327 g =	22,11 pC. H_2O .
2.	0,7111 g lieferten :	0,1571 g =	20,09 " MnO .
3.	0,2192 g "	0,1214 g =	55,39 " V_2O_5 .
4.	0,2812 g "	0,1555 g =	55,30 " "
Berechnet für		Gefunden	
$2\text{KVO}_3 + 4\text{aq.} + 11(\text{MnV}_2\text{O}_6 + 4\text{aq.})$			
K_2O	2,39		2,45
MnO	19,88		20,09
V_2O_5	55,73	55,39	55,30
H_2O	22,00		22,11.

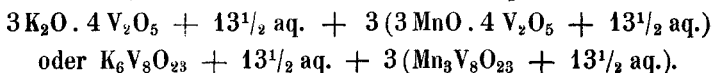
Ein zweites, diesem an Aussehen sehr ähnliches Präparat (die sehr winzigen, etwas dunkler gefärbten Krystalle zeigten

wieder unter dem Mikroskop kugelig gruppirte Nadeln) wurde aus dem Waschwasser des vanadinsauren Mangankalis (Nr. 2, S. 126) gewonnen. Die Analysen zeigten, soweit sie wegen Mangel an Material ausgeführt werden konnten, mit dem Vorigen Uebereinstimmung :

Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,2413 g Glühverlust :	0,0562 g = 23,29 pC. H_2O .
2. 0,1722 g lieferten :	0,0940 g = 54,57 " V_2O_5 .
3. 0,2301 g " "	0,1259 g = 54,69 " "

Die Differenz im Vanadinsäuregehalt wird durch den veränderten Krystallwassergehalt erklärlich.

4) *Vierdrittel-vanadinsaures Mangankali,*



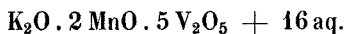
Aus der Mutterlauge des normalen Manganvanadats schlofs nach kurzer Zeit eine Kruste kleiner dunkelbrauner Krystalle an, die den vorigen Präparaten ziemlich ähnlich sahen.

Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,2630 g Glühverlust :	0,0549 g = 20,87 pC. H_2O .
2. 0,8879 g lieferten :	0,1141 g = 12,85 " MnO .
3. 0,2354 g " "	0,1409 g = 59,87 " V_2O_5 .
4. 0,2264 g " "	0,1354 g = 59,81 " "

	Berechnet	Gefunden
K_2O	5,82	—
MnO	13,18	12,85
V_2O_5	60,20	59,87 59,81
H_2O	20,80	20,87
	<hr/> 100,00.	

Diese Sättigungsstufe von Basen mit Vanadinsäure (3 : 4) ist bereits bei anderen Basen mehrfach erhalten worden. Es sind bekannt : Vierdrittel-vanadinsaures Lithion mit 12 aq. (Rammelsberg), ferner ein analoges Strontiumvanadat mit 14 aq. und Calciumvanadat mit 15 aq. (Manasse).

5) Fünfdrittel-vanadinsaures Mangankali,



Eine Lösung von 20 g normalem Kalivanadat in 200 cbcm Wasser wurde mit etwa 19 g Mangansulfat, ebenfalls in 200 cbcm Wasser gelöst, in der Siedehitze gemischt. Zu diesem auf dem Wasserbade erwärmten Gemische wurden 58 cbcm 30 procentige Essigsäure unter Umrühren allmählich zugegeben. Der Anfangs entstandene Niederschlag löste sich darauf bis auf einen geringen Rückstand. Aus der abfiltrirten gelbrothen Lösung schossen nach wenigen Tagen rothe Krystalle von prachtvollem Glanze an. In kaltem Wasser lösten sie sich wenig, in heifsem etwas mehr, leicht auf Zusatz von wenig Säure und Erhitzen. Beim Glühen verlor die Substanz ihr Krystallwasser und hinterliefs eine glänzend blauschwarze Masse.

Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,1653 g Glühverlust :	0,0333 g = 20,15 pC. H_2O .
2. 0,4068 g " "	0,0822 g = 20,21 " H_2O .
3. 0,2917 g lieferten :	0,1870 g = 64,11 " V_2O_5 .
4. 0,4547 g " "	0,2907 g = 63,94 " V_2O_5 .
5. 0,4340 g " "	0,2786 g = 64,19 " V_2O_5 .
6. 1,1575 g " "	0,1148 g = 9,92 " MnO .
7. 0,6858 g " "	0,0658 g = 9,59 " MnO .
8. 1,0679 g " "	0,1070 g = 10,02 " MnO .
9. 1,0679 g " "	0,0767 g = 7,18 " K_2O .
10. 0,4598 g verloren bei 120°	0,0333 g = 7,25 " H_2O .
0,4598 g " " 200°	0,0915 g = 19,91 " H_2O .
0,4598 g " beim Glühen	0,0943 g = 20,51 " H_2O .

Man kann diese Verbindung auch auffassen als ein Doppelsalz von zweifach saurem Mangan- und normalem Kalivanadat :



	Berechnet	Gefunden		
K ₂ O	6,55	7,18		
MnO	9,89	9,59	9,92	10,02
V ₂ O ₅	63,51	63,94	64,11	64,19
H ₂ O	20,05	20,15	20,21.	

Löslichkeitsbestimmung. — 11,7781 g einer bei 18° gesättigten Auflösung dieses Salzes in Wasser hinterliessen beim Eindampfen und Glühen einen Rückstand von 0,1523 g. Es waren also, da der Glühverlust 20,15 pC. betrug, 0,1904 g des Salzes gelöst.

In 11,5877 g Wasser waren 0,1904 gelöst. Demnach lösen sich in 100 Theilen Wasser von 18° : 1,7 Theile des Salzes.

Krystallographisches. — Das Präparat erwies sich als isomorph mit dem von Manasse beschriebenen Magnesiumvanadat *).

System : Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,7952 : 1 : 0,9678.$$

$$\alpha = 114^{\circ}22'. \quad A = 111^{\circ}7'.$$

$$\beta = 108^{\circ}35'. \quad B = 103^{\circ}54'.$$

$$\gamma = 74^{\circ}54'. \quad C = 81^{\circ}23'.$$

Beobachtete Formen :

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty \quad b = \{010\} \infty \bar{P} \infty.$$

$$c = \{001\} \quad OP \quad m = \{110\} \infty P, '.$$

$$r = \{\bar{1}01\} \quad , \bar{P}, \infty \quad o = \{\bar{1}\bar{1}1\} \quad P,.$$

$$q = \{0\bar{1}1\} \quad \bar{P}, \infty.$$

Die Krystalle sind von ca. 1 mm Durchmesser und besitzen gut spiegelnde Flächen. Die Pinakoide herrschen gleichmäfsig vor, während das Makrodoma, sowie die Pyramide nur untergeordnet auftreten bezw. fehlen. Das Brachydoma konnte nur an einzelnen Individuen in ganz unvollkommener Ausbildung aufgefunden werden (s. Fig. 3, Taf. I).

*) Inaug. Diss. Berlin 1886, Seite 36, 52.

Beobachtet

$$a : b = 100 : 0\bar{1}0 = 81^{\circ}25'$$

$$a : c = 100 : 001 = 76^{\circ} 6'$$

$$b : c = 010 : 001 = 68^{\circ}53'$$

$$a : m = 100 : 110 = 43^{\circ} 2'$$

$$c : o = 001 : \bar{1}\bar{1}1 = 72^{\circ}45'.$$

Ein zweites Präparat, welches sich nach den krystallographischen Untersuchungen als mit dem vorigen identisch erwies, wurde durch Behandeln des normalen vanadinsauren Mangankali mit verdünnter Essigsäure erhalten. Die ziemlich stark verdünnte Lösung wurde kurze Zeit mit der Säure digerirt und lieferte beim freiwilligen Verdunsten (nach ca. 6 Monaten) schön orangerothe Krystalle, zum Theil von beträchtlicher Gröfse. Die Ausbeute war wenig dankbar.

Angewandte Substanz :

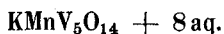
Gefunden :

1. 0,2144 g Glühverlust :	0,0481 g = 20,10 pC. H ₂ O.
2. 0,1247 g „	0,0250 g = 20,05 „ H ₂ O.
3. 0,1247 g lieferten :	0,0810 g = 64,97 „ V ₂ O ₅ .
4. 0,1348 g „	0,0879 g = 65,19 „ V ₂ O ₅ .
5. 0,5194 g „	0,3387 g = 65,10 „ V ₂ O ₅ .
6. 0,5194 g „	0,0590 g = 11,35 „ MnO.

$$K_2O : MnO : V_2O_5 : H_2O = 1 : 4 : 9 : 28.$$

Diese Analysen führen zu einer ganz anderen Formel (Neunfüntel-vanadinsaures Mangankali : $K_2O + 4MnO + 9V_2O_5 + 18aq.$). Nach dem nicht anzuzweifelnden krystallographischen Befunde ist aber dieses dem äußerem Anscheine nach wesentlich von dem vorigen verschiedene Präparat dennoch vollkommen identisch mit demselben. Das hiervon so ganz abweichende Resultat der Analysen findet wohl darin eine Erklärung, dafs die gröfseren und sehr langsam entstandenen Krystalle Vanadinsäure als Verunreinigung eingeschlossen haben. Das Präparat hat daher allem Anscheine nach nicht die oben berechnete, ohnehin sehr complicirte und aus diesem Grunde

unwahrscheinliche Zusammensetzung, sondern entspricht ebenfalls der Formel :



Krystallographisches. — Das Präparat erwies sich bei der Untersuchung als vollkommen identisch mit dem vorigen.

Die Krystalle sind gröfser, besitzen aber ausnahmslos gekrümmte oder gebrochene Flächen, so dafs die gemessenen Winkelwerthe innerhalb 2 bis 3 Grad schwanken. Dem Habitus nach sind die Krystalle tafelförmig nach den Makropinakoid a. Von den Randflächen treten in der Regel nur das Prisma und die beiden Domen auf (vgl. Fig. 4, Taf. I).

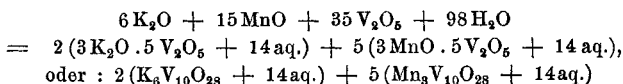
Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung (mit etwas weniger Krystallwassergehalt) wurde ferner erhalten durch Mischen concentrirter Lösung von fünfdrittel-vanadinsaurem Kali (11,5 g in 100 cbcm Wasser) und Mangansulfat (5 g in ca. 100 cbcm Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Absetzen filtrirt und mit Wasser gewaschen. Der ockergelbe krystallinische Niederschlag wurde getrocknet und analysirt.

Angewandte Substanz :		Gefunden :	
1.	0,2600 g Glühverlust :	0,0494 g =	19,00 pC. H_2O .
2.	0,3040 g „	0,0580 g =	19,08 „ H_2O .
3.	0,2822 g lieferten :	0,1833 g =	64,97 „ V_2O_5 .
4.	0,2693 g „	0,1741 g =	64,66 „ V_2O_5 .
5.	0,3393 g „	0,2193 g =	64,63 „ V_2O_5 .
6.	1,0199 g „	0,1069 g =	10,48 „ MnO .
7.	1,3908 g „	0,1439 g =	10,35 „ MnO .
8.	1,2684 g „	0,1310 g =	10,32 „ MnO .
9.	1,3197 g „	0,0894 g =	6,77 „ K_2O .
$\text{K}_2\text{O} + 2\text{MnO} + 5\text{V}_2\text{O}_5 + 15\text{H}_2\text{O} = \text{KMnV}_5\text{O}_{14} + 7\frac{1}{2}\text{aq.}$			

	Berechnet	Gefunden		
K_2O	6,63	6,77		
MnO	10,11	10,48	10,35	10,32
V_2O_5	64,32	64,97	64,66	64,63
H_2O	19,04	19,00	19,08.	

Auch bei Anwendung verdünnterer Lösungen saurer Kalivanadate konnte ein saures Manganvanadat nicht erhalten werden; es entstanden vielmehr wiederum Doppelsalze.

Aus fünfdrittel-vanadinsaurem Kali wurde ein Salz erhalten, für welches die Analysen *) die Zusammensetzung



ergaben. Durch Umsetzung des zweifach vanadinsauren Kalis mit Mangansulfat entstand ein

Siebenviertel-vanadinsaures Mangankali *),

$\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{MnO} \cdot 7 \text{V}_2\text{O}_5 + 21\frac{1}{2} \text{aq.} = \text{K}_2\text{Mn}_3\text{V}_{14}\text{O}_{39} + 21\frac{1}{2} \text{aq.}$,
welches man auch als ein Doppelsalz von 1 Mol. normalem Kalivanadat und 3 Mol. zweifach Manganvanadat :



ansehen kann.

Nickelvanadate.

Das neutrale Nickelvanadat hat Berzelius auf ähnliche Weise wie das Manganvanadat dargestellt. Nach seiner Mittheilung giebt die wässrige Lösung beim Eindampfen eine dunkelgelbe, nicht krystallinische Masse, in Wasser löslich, daraus durch Weingeist mit gelber Farbe fällbar.

Die Lösung des sauren Salzes liefert beim Eindampfen kleine dunkelgelbe Krystalle, durch Weingeist mit dunkelgelber Farbe fällbar. Die Lösung in Ammoniak besitzt keine blaue Farbe.

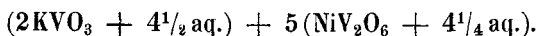
Dirte hat auf trockenem Wege schöne grüne prismatische Nadeln eines dreibasischen Nickelvanadats $3 \text{NiO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ erhalten **).

*) s. S. 25 u. 26 der Dissertation.

) Compt. rend. **96, 1049.

In einer späteren Mittheilung *) beschreibt er die Darstellung von Nickelveanadaten wie folgt : Wenn man vanadinsaures Ammoniak mit einem Ueberschufs von Nickelnitrat, schwach mit Salpetersäure angesäuert, mischt, entsteht erst beim Erhitzen der Flüssigkeit ein durch Kochen krystallinisch werdender Niederschlag, kleine durchscheinende, grünlichgelbe Prismen von der Formel : $\text{NiO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Nach Concentration der bräunlichgrün gefärbten Mutterlauge schiefsen neue gröfsere Krystalle von grünlich brauner Farbe an, welche der Formel $\text{NiO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Normales vanadinsaures Nickelkali,

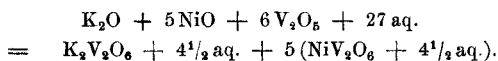


Wie beim Mangan entstehen auch hier nicht reine Nickelveanadate, sondern stets Doppelsalze von vanadinsaurem Kali und Nickel.

Eine Lösung von 20 g Kalimetavanadat in 100 cbcm Wasser wurde mit 19 g Nickelsulfat bei gewöhnlicher Temperatur gemischt. Nach einiger Zeit setzte sich ein grün-gelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher filtrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde, wobei er sich, wie alle Vanadate, im Waschwasser ein wenig löste und demselben eine gelbe Färbung ertheilte. Aus der grün gefärbten Mutterlauge konnten keine für die Analyse geeigneten Producte erzielt werden. Die Analyse des grünlichen Niederschlages ergab :

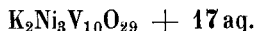
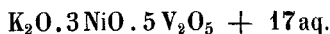
Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,2800 g Glühverlust :	0,0669 g = 23,91 pC. H_2O .
2. 0,2704 g lieferten :	0,1468 g = 54,31 " V_2O_5 .
3. 0,3572 g "	0,1944 g = 54,42 " V_2O_5 .
4. 1,1008 g "	0,1944 g = 17,66 " NiO .
5. 0,8042 g "	0,1392 g = 17,31 " NiO .
6. 1,0481 g "	0,0545 g = 5,2 " K_2O .

*) Compt. rend. 104 1706.



	Berechnet	Gefunden	
K ₂ O	4,60	5,2	
NiO	18,10	17,66	17,31
V ₂ O ₅	53,53	54,31	54,42
H ₂ O	23,77	23,91.	

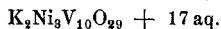
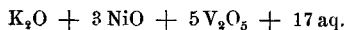
Fünfviertel-vanadinsaures Nickelkali,



Bei Anwendung verdünnterer Lösungen in der Siedehitze konnte ebenfalls kein reines Nickelvanadat erhalten werden.

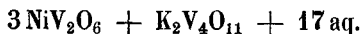
20 g normales Kalivanadat wurden in 400 cbcm Wasser und 20 g Nickelsulfat in 150 cbcm Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden heiß mit einander gemischt und kurze Zeit digerirt. Die Flüssigkeit trübte sich und setzte einen inhomogenen Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wurde. Aus dem bräunlich grün gefärbten Filtrat schossen kleine strohgelbe Krystallnadeln an.

Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,2777 g Glühverlust :	0,0573 g = 20,64 pC. H ₂ O.
2. 0,2388 g lieferten :	0,1406 g = 58,87 " V ₂ O ₅ .
3. 0,5671 g "	0,3349 g = 59,06 " V ₂ O ₅ .
4. 0,6403 g "	0,0906 g = 14,15 " NiO.
0,6403 g "	0,3749 g = 58,56 " V ₂ O ₅ .
5. 0,4888 g "	0,0688 g = 14,07 " NiO.



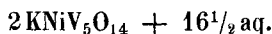
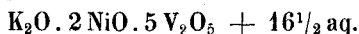
	Berechnet	Gefunden	
K ₂ O	6,13	6,35	
NiO	14,47	14,15	14,07
V ₂ O ₅	59,54	59,06	
H ₂ O	19,95	20,64.	

Man kann diese Verbindung auch als ein Doppelsalz von normalem Nickel- und zweifach Kalivanadat auffassen :



UmkrySTALLISIREN dieser Substanz führte zu keinem wesentlichen Ergebnifs, da dieselbe selbst in heifsem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Es schossen sehr kleine gelbe KrySTALLKÖRNER an, deren geringe Quantität jedoch keine analytische Bestimmung irgend welcher Art gestattete. In den durch Fällen des Gemisches mit Alkohol erzeugten Niederschlägen war aufser Kali sogar noch Schwefelsäure in nicht unbeträchtlicher Menge nachzuweisen. Dieses Verfahren eignet sich daher nicht zur Darstellung von Metallvanadaten.

Fünfdrittel-vanadinsaures Nickelskali,



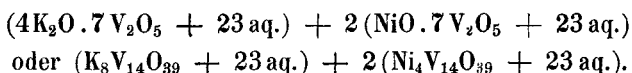
Eine Lösung von 20 g normalem Kalivanadat in 200 cbcm Wasser wurde mit 20 g Nickelsulfat (gelöst in 200 cbcm Wasser) in der Siedehitze gemischt. Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit wurde 25 procentige Essigsäure (80 cbcm) unter Umrühren allmählich hinzugefügt. Es entstand ein voluminöser grüngelber krystallinischer Niederschlag, welcher durch Filtriren von dem grüngefärbten Filtrat getrennt wurde. Letzteres lieferte neben grünen Krystallen von Nickelsulfat nur sehr geringe Mengen eines gelben Krystallpulvers.

Der Niederschlag wurde sorgfältig getrocknet und analysirt.

Angewandte Substanz :		Gefunden :			
1.	1,0148 g Glühverlust :	0,2114 g =	20,83	pC.	H ₂ O.
2.	0,5119 g lieferten :	0,3191 g =	62,34	"	V ₂ O ₅ .
3.	0,5104 g "	0,3184 g =	62,38	"	V ₂ O ₅ .
4.	1,1060 g "	0,1143 g =	10,34	"	NiO.
	1,1060 g "	0,6896 g =	62,35	"	V ₂ O ₅ .
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 + 16\frac{1}{2}\text{aq.} = 2\text{KNiV}_5\text{O}_{14} + 16\frac{1}{2}\text{aq.}$					
		Berechnet		Gefunden	
	K ₂ O	6,48			
	NiO	10,20		10,34	
	V ₂ O ₅	62,85		62,34 62,35 62,38	
	H ₂ O	20,47		20,83.	

Durch Umsetzung des zweifach vanadinsauren Kalis mit Nickelsalzen konnte kein zweifaches Nickelvanadat erhalten werden. Es entstanden hier wie beim Mangan weniger saure kalihaltige Zwischenproducte und zwar sowohl mit Nickelchlorid als mit Sulfat.

Siebenviertel-vanadinsaures Nickelkali,



Auch durch Einwirkung des fünfdrittel-vanadinsauren Kali auf Nickelsalze wurde wiederum dieselbe Verbindung erhalten *).

Löslichkeitsbestimmung. — 14,6658 g einer bei 17,5° gesättigten Lösung dieses Salzes in Wasser hinterließen 0,0200 Glührückstand. Demnach waren 0,0252 g der Substanz in 14,6406 Wasser gelöst.

In 1000 Th. Wasser lösen sich bei 17,5° 1,7 Th. des Salzes.

Aus den Mutterlaugen aller dieser Präparate konnten weiter keine homogenen Producte gewonnen werden.

Kobaltvanadate.

Das neutrale Kobaltvanadat beschreibt Berzelius als röthlich strohgelben Niederschlag, welcher in Wasser nicht löslich ist. Das saure dagegen ist in Wasser löslich und daraus mit rothgelber Farbe fällbar.

Nach Ditte scheidet sich beim Mischen einer Lösung von Ammoniumvanadat mit einem Ueberschuß von Kobaltnitrat, mit Salpetersäure schwach angesäuert, erst beim Erhitzen ein Niederschlag aus, welcher sich bald in granatrothe, von einem rhomboidalen Prisma abstammende Krystalle verwandelt. Die Krystalle hätten die Formel $\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$ und seien in Wasser leicht löslich.

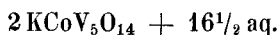
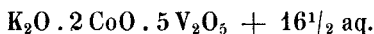
Der Umstand, daß Ditte das Gemisch des Vanadats mit

*) Einzelheiten der Bereitung und Analysen dieser Salze S. 31 und 32 der Dissertation.

dem Metallsalz noch mit Salpetersäure ansäuert, berechtigt zu der Annahme, dafs er ein saures Kobaltvanadat in Händen gehabt hat. Die Beschreibung seines Präparates zeigt auch volle Uebereinstimmung mit den hier dargestellten, im Folgenden näher besprochenen sauren Vanadaten.

Neutrale Kobaltvanadate konnten durch Umsetzung der Kalivanadate mit Kobaltsalzen nicht erhalten werden.

1) *Fünfdrittel-vanadinsaures Kobaltkali,*



Der beim Mischen des normalen Kalivanadats mit Kobaltsalz entstehende rothgelbe Niederschlag ist ein saures Vanadat.

Eine Lösung von 20 g normalem Kalivanadat in 100 cbcm Wasser wurde mit 18 g Kobaltsulfat (ebenfalls in 100 cbcm Wasser gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur gemischt. Der rothgelbe krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, wobei er zum Theil mit rothgelber Farbe in Lösung ging. Vollständig löst sich der Niederschlag auf Zusatz von verdünnten Säuren. Die Substanz hinterläfst beim Glühen eine grauschwarze Masse.

Angewandte Substanz :		Gefunden :	
1.	0,1324 g Glühverlust :	0,0280 g =	21,15 pC. H ₂ O.
2.	0,2307 g lieferten :	0,1441 g =	62,46 " V ₂ O ₅ .
3.	0,1648 g "	0,1036 g =	62,84 " "
4.	0,9896 g "	0,1007 g =	10,18 " CoO.
5.	1,0240 g "	0,1045 g =	10,21 " "
	1,0240 g "	0,6369 g =	62,20 " V ₂ O ₅ .
6.	1,0168 g "	0,0620 g =	6,10 " K ₂ O.
$\text{K}_2\text{O} + 2 \text{CoO} + 5 \text{V}_2\text{O}_5 + 16\frac{1}{2} \text{aq.} =$		$2 \text{KCoV}_5\text{O}_{14} + 16\frac{1}{2} \text{aq.}$	

Berechnet		Gefunden		
K ₂ O	6,43	6,10	—	—
CoO	10,26	10,21	10,18	—
V ₂ O ₅	62,38	62,46	62,20	62,84
H ₂ O	20,93	21,15	—	—

Die rothgefärbten Filtrate dieser Niederschläge lieferten meist inhomogene dunkelbraune Rinden. Ein ausgesuchter, ziemlich einheitlicher Theil einer solchen Rinde lieferte bei der Analyse (die geringe Quantität gestattete nur wenige Bestimmungen) folgende Resultate :

Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,2075 g Glühverlust :	0,0517 g = 24,92 pC. H_2O .
2. 0,2940 g lieferten :	0,1575 g = 53,59 „ V_2O_5 .
3. 0,2189 g „	0,1164 g = 53,20 „ „

Nach dem Gehalt an Vanadinsäure zu urtheilen, sind hier neutrale Kobaltvanadate entstanden. Ein vollkommen einheitliches Product konnte jedoch nicht erzielt werden.

Versetzt man ein solches Filtrat mit Alkohol, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, welcher durch beträchtliche Mengen schwefelsaurer Salze verunreinigt ist. Ein derartiges Product enthielt 24,22 pC. H_2O und 25,19 pC. V_2O_5 . Dieser geringe Vanadinsäuregehalt spricht für die Anwesenheit basischer Kobaltvanadate, welche sich ja auch erwarten liefs, weil der zuerst entstandene Niederschlag ein saures Vanadat war.

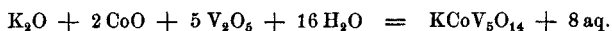
2) Ein Präparat von gleicher Zusammensetzung wurde durch Behandlung des Gemisches von normalem Kalivanadat und Kobaltsulfat mit Essigsäure erhalten. Eine Lösung von 20 g des ersteren Salzes in 200 cbcm Wasser wurde mit 20 g Kobaltsulfat (ebenfalls in 200 cbcm Wasser gelöst) gemischt. Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit wurden 70 cbcm 25 procentige Essigsäure allmählich unter Umrühren zugegeben, worauf sich der Anfangs entstandene Niederschlag bis auf einen geringen rothgelben Rückstand auflöste.

Aus der dunkelroth gefärbten abfiltrirten Lösung schossen glänzende granatrothe Krystalle an (vgl. Krystallographisches, S. 141). Die Analysen *) ergaben die Identität dieser Ver-

*) Die analytischen Daten finden sich in der Dissertation S. 36, 37, 38.

bindung mit dem vorher beschriebenen rothgelben Niederschlage.

3) Dieselbe Verbindung *), nur mit etwas weniger Krystallwasser (16 Mol.), wurde durch Umsetzung von Kobaltsalz mit dem fünfdrittel-vanadinsauren Kali erhalten. Lösungen von 16 g jenes Kalisalzes in 400 cbcm Wasser und von 11 g Kobaltsulfat in 150 cbcm Wasser wurden in der Siedehitze mit einander gemischt und unter Umrühren einige Augenblicke digerirt. Die dunkelroth gefärbte Lösung lieferte beim freiwilligen Verdunsten schöne granatrothe Krystalle, welche dem vorigen Präparat im Aussehen vollkommen glichen. Beim Erhitzen auf 120° verlor die Substanz ein Viertel ihres Wassergehaltes, bei 200° fast alles Wasser.



	Berechnet	Gefunden	
K ₂ O	6,50	6,49	—
CoO	10,39	10,40	10,60
V ₂ O ₅	33,16	63,05	63,12
H ₂ O	19,95	20,00	20,14.

4) Von dem zweifach vanadinsauren Kali ausgehend konnte man nicht zu einem zweifachen Kobaltvanadat gelangen; vielmehr entstand hierbei wieder dieselbe Verbindung *) wie im vorigen Falle.

Löslichkeitsbestimmung. — 14,1477 g der bei 17,5° gesättigten Lösung des Salzes in Wasser hinterließen beim Glühen 0,054 g Rückstand, enthielten demnach 0,0675 g gelöst.

14,0802 g Wasser lösen 0,0675 g. In 1000 Th. Wasser von 17,5° lösen sich demnach 4,8 Th. dieser Verbindung.

Krystallographisches. — Die drei letztbeschriebenen Präparate erwiesen sich bei der Messung als identisch, und zwar als isomorph mit dem auf S. 129 u. folg. behandelten

*) Die analytischen Daten finden sich in der Dissertation S. 36, 37, 38.

Mangansalz und dem von Manasse dargestellten Magnesiumsalz.

System : Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,7861 : 1 : 0,9679.$$

$$\alpha = 114^{\circ}49' \quad A = 111^{\circ}31'.$$

$$\beta = 109^{\circ}20' \quad B = 104^{\circ}44'.$$

$$\gamma = 75^{\circ}5' \quad C = 82^{\circ}33'.$$

$$\text{Beobachtete Formen : } a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$$

$$b = \{010\} \infty \bar{P} \infty \quad c = \{001\} \quad 0P$$

$$m = \{110\} \infty P, \quad q = \{0\bar{1}1\} \quad \bar{P}, \infty$$

$$r = \{\bar{1}01\} \quad \bar{P}, \infty \quad o = \{\bar{1}\bar{1}1\} \quad P,.$$

Sämmtliche drei Präparate besitzen die gleiche Ausbildung; die Krystalle sind meist mehr oder minder tafelförmig nach dem Orthopinakoid a. Von den Randflächen herrschen die Pinakoide sowie das Brachydoma q vor, s. Fig. 5. Der Gröfse nach waren die besseren Individuen zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 mm Durchmesser.

Beobachtet

$$a : b = 100 : 010 = 82^{\circ} 3'$$

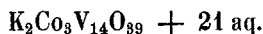
$$a : c = 100 : 001 = 75^{\circ}16'$$

$$b : c = 010 : 001 = 68^{\circ}29'$$

$$a : m = 100 : 110 = 42^{\circ}23'$$

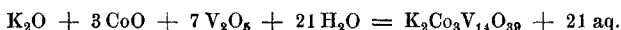
$$b : q = 0\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 58^{\circ} 8'.$$

Siebenviertel-vanadinsaures Kobaltkali,



Durch Einwirkung heißer verdünnter Lösungen von normalem Kalivanadat und Kobaltsulfat auf einander konnte ebenfalls kein normales Kobaltvanadat erhalten werden. Der homogene Theil dieses Productes zeigte vielmehr die Zusammensetzung eines noch saureren Doppelsalzes als die vorigen. 20 g normales Kalivanadat, in 400 cbcm Wasser gelöst, wurde

mit 18 g Kobaltsulfat, in 250 cbcm Wasser gelöst, gemischt. Es entstand kein Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit eine geringe Trübung. Am Boden des Gefäßes setzte sich eine braune krystallinische Rinde ab, die keinen einheitlichen Charakter zeigte. Ein weiterer Anschufs lieferte kleine gelbbraune Krystallnadeln. Auch diese waren mit der oben erwähnten braunen Rinde gemengt, doch gelang es, sie davon zu trennen. Die Analysen *) der Krystallnadeln führten zu der Formel :



Wir können diese Verbindung ebenfalls als ein Doppelsalz von 1 Mol. Kaliummetavanadat und 3 Mol. zweifach Manganvanadat auffassen, entsprechend der Formel :



Die Anwendung eines größeren Ueberschusses von Kobaltsalz (mit 10 g KVO_3 in 200 cbcm Wasser wurden 15 g Kobaltchlorid in 200 cbcm Wasser heifs gemischt) führte eben so wenig zur Darstellung von normalem Kobaltvanadat. Die Flüssigkeit trübte sich bald und schied heterogene Zersetzungsproducte ab, welche für die Analyse nicht verwendbar waren.

Zinkvanadate.

Berzelius hat das einfache vanadinsaure Zinkoxyd durch doppelte Umsetzung des Kalivanadats mit einem Zinksalz als weissen, auch in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag erhalten. Das saure Zinkvanadat bildet nach ihm durchsichtige, orangegelbe, in Wasser lösliche Krystalle.

Ditte hat durch Schmelzen von Vanadinsäure mit einem Gemisch von fünf Theilen Bromnatrium auf ein Theil Bromzink und Behandeln der Schmelze mit Wasser eine gelbgefärbte Lösung erhalten, welche beim Verdunsten orangerothe Prismen

*) Analysen S. 40 der Dissertation.

hinterliefs, die in Wasser leicht löslich sind. Er giebt dieser Verbindung die Formel $2\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.

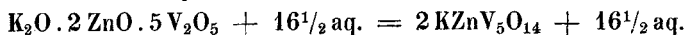
Dem Anscheine nach ist das von Ditt e erhaltene Präparat wiederum ein saures Vanadat, da die neutralen und basischen Zinkvanadate eine weifse Farbe besitzen.

In seiner späteren Abhandlung beschreibt Ditt e ein Zinkvanadat, welches er durch Mischen von Ammoniumvanadat mit einem Ueberschufs von Zinknitrat erhalten hat. Der erst in der Hitze entstehende weifs-gelbliche Niederschlag liefert beim weiteren Erwärmen durchsichtige und glänzend hellgelbe Krystalle von der Zusammensetzung $\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

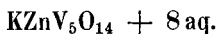
Normale Zinkvanadate konnten in vorliegender Arbeit nicht erhalten werden. Die durch Mischen von normalem Kalivanadat mit Zinksulfat erhaltenen weifsen Niederschläge waren stets — es wurden im Ganzen drei verschiedenartige Versuche angestellt — durch gelbe oder rothe Krystallkörner verunreinigt.

Aus den Filtraten schossen schön glänzende hellrothe Krystalle an. Eines dieser Präparate konnte in zum Analysiren genügender Quantität gewonnen werden. Es ist *)

Fünfdrittel-vanadinsaures Zinkkali,



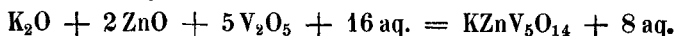
Von den folgenden unterscheidet sich dieses Präparat in der Zusammensetzung nur dadurch, dafs es $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser mehr enthält. Wahrscheinlich ist dieser Mehrgehalt an Wasser mechanisch von den Krystallen eingeschlossen und entspricht die Verbindung daher wohl besser der folgenden Formel :



2) Der weifse heterogene Niederschlag, welcher beim Mischen der Lösungen von normalem vanadinsaurem Kali

*) S. 42 und 43 der Dissertation.

(20 g in 100 cbcm) und Zinksulfat (48 g in 100 cbcm Wasser) entstanden war, wurde in viel heifsem Wasser aufgerührt und mit verdünnter Essigsäure behandelt, wobei sich der grösste Theil des Niederschlages mit rother Farbe löste. Aus dieser sehr verdünnten Lösung schossen nach circa zwei Monaten schöne glänzend hellrothe Krystalle an von der Zusammensetzung :



Die Analysen ergaben einen Mehrgehalt an Vanadinsäure, welcher auch in diesem Falle durch Verunreinigung der Substanz mit letzterer erklärt werden mufs, da die kryсталlographischen Bestimmungen die vollkommene Identität des Präparates mit dem vorigen und den folgenden festgestellt haben. (Vergl. folgende Seite.)

3) Auch bei Anwendung einer bedeutend gröfseren Menge Essigsäure konnte keine saurere Verbindung als die vorige erhalten werden. Der erwähnte weifse Niederschlag wurde in heifsem Wasser aufgerührt und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit allmählich unter Umrühren circa 50 cbcm 30procentige Essigsäure zugegeben, worauf der Niederschlag vollständig in Lösung ging. Aus der roth gefärbten Lauge entstanden hellrothe Krystalle, welche die vorigen Präparate an Glanz und Gröfse übertrafen.

Angewandte Substanz :		Gefunden :	
1.	0,2084 g Glühverlust :	0,0422 g = 20,25 pC.	H ₂ O.
	0,2084 g lieferten :	0,1296 g = 62,43 „	V ₂ O ₅ .
2.	0,2062 g „	0,1289 g = 62,52 „	„
3.	0,5956 g „	0,0661 g = 11,10 „	ZnO.
$\text{K}_2\text{O} + 2\text{ZnO} + 5\text{V}_2\text{O}_5 + 16\text{aq.} = \text{KZnV}_5\text{O}_{14} + 8\text{aq.}$			

Berechnet		Gefunden	
K ₂ O	6,46	—	—
ZnO	11,12	11,10	—
V ₂ O ₅	62,64	62,52	62,43
H ₂ O	19,78	20,25	—

4) Dieselbe Verbindung *) entstand ferner durch Umsetzung des fünfdrittel-vanadinsauren Kalis mit Zinksalzen.

Löslichkeitsbestimmung. — 14,2414 g Wasser hatten bei 18° 0,0586 des Salzes gelöst.

In 1000 Th. Wasser von 18° lösen sich 4,1 Th.

Krystallographisches. — Sämmtliche vier Präparate wurden bei der Messung als identisch befunden. Sie sind isomorph mit dem Manganvanadat (S. 129) und dem Kobaltvanadat (S. 138).

System : Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,8025 : 1 : 0,9675.$$

$$\alpha = 115^{\circ}2'. \quad A = 111^{\circ}37'.$$

$$\beta = 109^{\circ}39'. \quad B = 105^{\circ}24'.$$

$$\gamma = 74^{\circ}57'. \quad C = 82^{\circ}15'.$$

Beobachtete Formen :

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty \quad b = \{010\} \infty \check{P} \infty$$

$$c = \{001\} \quad OP \quad n = \{110\} \infty P$$

$$q = \{0\bar{1}1\} \quad \check{P}, \infty \quad m = \{110\} \infty P,$$

$$s = \{101\} \quad \bar{P}' \infty \quad o = \{\bar{1}11\} \quad P,$$

$$r = \{\bar{1}01\} \quad \bar{P}' \infty.$$

Die Ausbildung der Präparate ist im Allgemeinen die gleiche; die Krystalle sind meist tafelförmig nach dem Makropinakoid. Bezüglich des Auftretens der Randflächen aber läßt sich eine bestimmte Regel nicht angeben, s. Fig. 6 u. 7. Die Krystalle von 3) sind am größten (2 bis 3 mm Durchmesser) und vollkommener ausgebildet als die von 1) und 2), besitzen aber auch gekrümmte und gebrochene Flächen, so dafs die erhaltenen Messungen verhältnismäfsig recht ungenau sind.

*) Analysen S. 45 der Dissertation.

Beobachtet

$$a : b = 100 : 0\bar{1}0 = 82^{\circ}15'$$

$$a : c = 100 : 001 = 74^{\circ}36'$$

$$b : c = 010 : 001 = 68^{\circ}23'$$

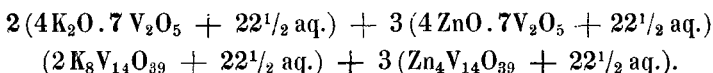
$$a : n = 100 : 1\bar{1}0 = 36^{\circ}5'$$

$$b : q = 0\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 58^{\circ}20'$$

Die Analysenresultate einiger dieser Präparate stimmen nicht vollständig mit der aufgestellten Formel überein. Bei der grossen Anzahl möglicher Sättigungsstufen der Vanadinsäure führt eine verhältnissmässig geringe Differenz im Gehalt der Bestandtheile schon zu einer anderen Zusammensetzung der Verbindung. So entsprachen auch einige oben angeführte, vollkommen homogen und gut krystallisirte Präparate besser anderen Formeln.

Obgleich hier dem Anschein nach vollständig charakterisirte chemische Individuen vorlagen, ergab die krystallographische Untersuchung die absolute Identität derselben, so dafs, falls man nicht die bisher zur Präcisirung von chemischen Individuen gebräuchlichen Principien umstossen will, für diese Erscheinung nur die Erklärung übrig bleibt, dafs Gemenge oder verunreinigte Präparate zur Analyse vorgelegen haben.

Siebenviertel-vanadinsaures Zinkkali,



Eine Lösung von 20 g normalem vanadinsaurem Kali in 200 cbcm Wasser wurde in der Siedehitze mit 13 g Zinksulfat (gelöst in 200 cbcm Wasser) gemischt und zu diesem Gemisch 20 cbcm 25procentiger Essigsäure zugegeben. Der Anfangs entstandene Niederschlag löste sich darauf. Aus der rothgefärbten Lösung schossen kleine glänzend rothe Krystalle an *).

*) Analysen S. 47 der Dissertation.

Cadmiumvanadate.

Berzelius hat durch Vermischen concentrirter Lösungen von einfach vanadinsaurem Alkali und Cadmiumsalz einen gelben, allmählich weifs werdenden Niederschlag erhalten. Der gröfsere Theil des Salzes setzt sich als weifse Krystallrinde ab.

Auf trockenem Weg hat Ditt e ein Cadmiumvanadat $\text{CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ in feinen, durchscheinenden, glänzend hellgelben Krystallnadeln erhalten.

Seine spätere Arbeit enthält folgende Angaben über Cadmiumvanadate : Durch Eingiefsen eines Ueberschusses von Cadmiumnitrat in eine heifse Lösung von Ammoniumvanadat entsteht ein gelber oder weifser Niederschlag. Wenn man denselben mit der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, kocht, geht er in kleine durchscheinende Krystalle über von der Zusammensetzung $3 \text{CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Wird die vorige Operation unter Zusatz von Essigsäure wiederholt, so lösen sich der Niederschlag oder die Krystalle vollständig auf. Aus der rothen Flüssigkeit entstehen kleine, glänzend orangegelbe Krystalle von der Formel $\text{CdO} \cdot 3 \text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

1) Durch Mischen von Kaliummetavanadat (10 g in 200 cbcm Wasser) und Cadmiumsulfat (20 g in 200 cbcm Wasser) erhielt ich einen gelblich weifsen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein äufserst zartes Pulver bildete. Trotz anscheinend vollkommener Homogenität war die Zusammensetzung *) dieser Substanz so complicirt, dafs ich annehmen mufs, dieselbe sei ein Gemenge. Die Analysen *) ergaben die Formel :

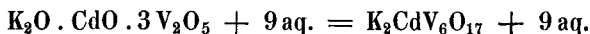


Aus dem Filtrat entstanden nach längerer Zeit bräunlich rothe Krystallnadeln, welche mit dem folgenden Präparat

*) S. 49 der Dissertation.

identisch zu sein schienen. Die Substanz war nicht sehr reichlich und mit braunen Körnern verunreinigt, daher zur Analyse nicht geeignet.

2) *Anderthalb-vanadinsaures Cadmiumkali,*

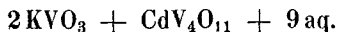


Eine Lösung von 12 g Fünfdrittel-vanadinsaurem Kali in 200 cbcm Wasser wurde mit 17 g Cadmiumsulfat (in 200 cbcm Wasser gelöst) gemischt. Nachdem der geringe weißgelbe Niederschlag abfiltrirt war, schossen aus dem rothen Filtrat kleine bräunlich rothe Krystallnadeln an.

Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,1213 g Glühverlust :	0,0208 g = 17,15 pC. H_2O .
2. 0,1138 g lieferten :	0,0671 g = 58,98 " V_2O_5 .
3. 0,2225 g "	0,1311 g = 58,94 " "
4. 0,9442 g "	0,1261 g = 13,36 " CdO .
$\text{K}_2\text{O} + \text{CdO} + 3 \text{V}_2\text{O}_5 + 9 \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CdV}_6\text{O}_{17} + 9 \text{aq.}$	

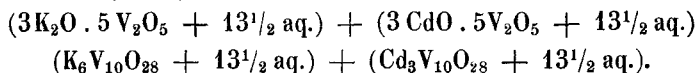
Berechnet		Gefunden	
K_2O	10,09	10,49	—
CdO	13,74	13,36	—
V_2O_5	58,76	58,94	58,98
H_2O	17,35	17,15	—

Man kann diese Verbindung auch als ein Doppelsalz von 1 Mol. normalem vanadinsaurem Kali und 1 Mol. zweifach vanadinsaurem Cadmium (oder umgekehrt) auffassen :



Ein zweiter Anschufs lieferte dieselben Krystallnadeln, jedoch mit braunen Körnern verunreinigt.

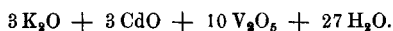
3) *Fünfdrittel-vanadinsaures Cadmiumkali,*



Eine Lösung von 10 g normalem vanadinsaurem Kali in 200 cbcm Wasser wurde mit 17 g Cadmiumsulfat (gelöst in 250 cbcm Wasser) in der Wärme gemischt.

Zu dem auf dem Wasserbade erwärmten Gemisch beider Lösungen wurden circa 25 cbcm 30procentiger Essigsäure unter Umrühren zugegeben, worauf sich der anfangs entstandene Niederschlag löste. Aus der roth gefärbten Lösung setzte sich nach längerer Zeit eine orangerothe Krystallrinde ab.

Angewandte Substanz :	Gefunden :
1. 0,1413 g Glühverlust :	0,0235 g = 16,63 pC. H ₂ O.
2. 0,3307 g " "	0,0549 g = 16,60 " "
0,3307 g lieferten :	0,2027 g = 61,30 " V ₂ O ₅ .
3. 0,0919 g " "	0,0566 g = 61,64 " "
4. 0,4728 g " "	0,2906 g = 61,46 " "
5. 0,9081 g " "	0,1196 g = 13,17 " CdO.
0,9081 g " "	0,5560 g = 61,23 " V ₂ O ₅ .



Berechnet		Gefunden		
K ₂ O	9,47	—	—	—
CdO	12,91	13,17	—	—
V ₂ O ₅	61,29	61,23	61,30	61,46
H ₂ O	16,33	16,60	16,63	—

Löslichkeitsbestimmung. — 13,9934 g Wasser hatten bei 18° 0,0746 der Verbindung gelöst. In 1000 Th. Wasser lösen sich bei 18° 5,4 Th.

Kupfervanadate.

Berzelius erhielt das einfach vanadinsaurer Kupfer aus dem wässrigen Gemisch eines Kupfersalzes mit Kalivanadat als gelben Niederschlag, welcher sich in Wasser löst und bei dessen Verdunsten eine dunkelgelbe amorphe Masse bildet. Das zweifache Kupfervanadat scheidet sich aus dem wässrigen Gemisch von Kupfersulfat mit zweifach vanadinsauerm Kali allmählich als gelbe krystallinische Rinde ab.

Ditte macht folgende Angaben : Eine sehr verdünnte Lösung von Kupfersulfat giebt mit Ammoniumvanadat einen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen wieder auflöst, aber

bei einem Ueberschuß des Metallsulfats permanent wird. In der Mutterlauge gekocht, krystallisirt das Salz in kleinen, durchscheinend gelbgrünen Blättchen, welche in trockenem Zustand sich wie Schaumgold anfühlen. Die Analyse führt zur Formel : $2 \text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Die Angaben Ditte's konnten in vorliegender Arbeit nicht bestätigt werden. Der durch Mischen der Lösungen von normalem Kalivanadat und Kupfersulfat entstehende apfelgrüne Niederschlag wurde wiederholt dargestellt und zeigte ein nur annähernd constantes Verhältniß von $\text{CuO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 8 : 3$.

Trotz der Homogenität der Substanz ist sie daher als ein Gemenge basischer Vanadate (etwa 2 Mol. Orthovanadat + 1 Mol. Pyrovanadat) aufzufassen.

Meine Versuche, deren Einzelheiten mit den analytischen Daten in meiner Dissertation S. 52 und 53 mitgetheilt sind, beweisen, daß, wenigstens unter den angegebenen Bedingungen, das Salz von Ditte nicht entstehen kann.

Nach längerem Kochen des durch Mischen der Lösungen von normalem Kalivanadat (10 g in 250 cbcm) und Kupfersulfat (17,5 g in 250 cbcm Wasser) in der Siedehitze dargestellten Niederschlages in seiner Mutterlauge vermehrt sich seine Menge bedeutend, und er nimmt eine gelbe Farbe an. Diese Substanz entspricht annähernd einem neutralen Vanadat *). Es gelang nicht, sie in reinem Zustande zu erhalten, da sie stets durch beträchtliche Mengen Kali verunreinigt war.

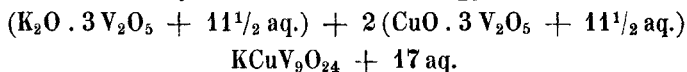
Die Mutterlauge des oben erwähnten basischen apfelgrünen Niederschlags liefert beim Eindampfen oder freiwilligen Verdunsten ebensowenig brauchbare Producte. Es entstehen schmutzig grüne oder braun gefärbte Rinden, welche die Zu-

*) Analysen S. 54 der Dissertation.

sammensetzung *) saurer Vanadate haben, durch Vanadinsäure etwas verunreinigt.

Durch Umsetzung saurer Kalivanadate mit Kupfersulfat entstanden zunächst wiederum den vorigen ähnliche apfelgrüne Niederschläge. Ihrer Zusammensetzung nach waren es wieder Gemenge basischer Vanadate mit einem nur annähernd constanten Verhältniss von $\text{CuO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 5 : 2$. Die Filtrate lieferten beim Eindampfen oder freiwilligen Verdunsten braune inhomogene Rinden von sauren Vanadaten. Nur einmal konnte aus sehr verdünnten Lösungen eine gut krystallisirte Verbindung erhalten werden, nämlich :

Dreifach vanadinsaures Kupferkali,



Eine Lösung von 10 g fünfdrittel-vanadinsaurem Kali in 200 cbcm Wasser wurde mit 15 g Kupfersulfat (gelöst in 100 cbcm Wasser) in der Siedehitze gemischt. Die braun-gefärbte Lösung wurde von dem geringen grüngelben Niederschlage abfiltrirt und lieferte beim freiwilligen Verdunsten (nach mehreren Monaten) eine rothbraune Rinde und auf dieser schöne gelbbraune Krystalle, z. Th. von beträchtlicher Gröfse und in diesem Falle von dunkelbrauner Farbe. Ein zweiter Anschufs lieferte dann die Krystalle allein in kleineren, aber besser ausgebildeten Exemplaren. Die Substanz löste sich bis auf einen geringen Rückstand ziemlich leicht in warmem Wasser mit gelbbrauner Farbe. Der Rest wurde leicht auf Zusatz von wenig Säure gelöst.

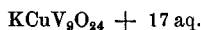
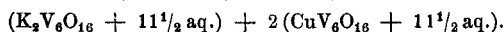
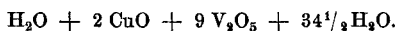
Angewandte Substanz :

Gefunden :

1. 0,2002 g lieferten :	0,0499 g = 24,92 pC. H_2O .
0,2002 g „	0,0118 g = 5,89 „ CuO .
2. 0,1058 g „	0,0260 g = 24,57 „ H_2O .

*) Analysen S. 54 der Dissertation.

Angewandte Substanz :	Gefunden :
3. 0,2370 g lieferten :	0,0580 g = 24,48 pC. H ₂ O.
4. 0,2250 g "	0,0134 g = 5,96 " CuO.
0,2250 g "	0,1464 g = 65,07 " V ₂ O ₅ .
5. 0,7050 g "	0,0413 g = 5,86 " CuO.
0,7050 g "	0,4574 g = 64,89 " V ₂ O ₅ .
6. 0,5135 g "	0,0309 g = 6,02 " CuO.
7. 0,2225 g "	0,1454 g = 65,34 " V ₂ O ₅ .
8. 1,3196 g "	0,0516 g = 3,91 " K ₂ O.



	Berechnet	Gefunden			
K ₂ O	3,74	3,91	—	—	—
CuO	6,31	5,86	5,89	5,96	6,02
V ₂ O ₅	65,26	64,89	65,07	65,34	—
H ₂ O	24,69	24,57	24,48	—	—

Löslichkeitsbestimmung. — Bei 18° waren in 13,0192 g Wasser 1,4453 gelöst.

Es lösen sich demnach in 100 Th. Wasser von 18° : 11,1 Th. dieser Verbindung.

Krystallographisches.

System : Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,9382 : 1 : 1,1059.$$

$$\alpha = 98^\circ 45'. \quad A = 98^\circ 8'.$$

$$\beta = 99^\circ 38'. \quad B = 99^\circ 5'.$$

$$\gamma = 85^\circ 33'. \quad C = 86^\circ 56'.$$

Beobachtete Formen :

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty \quad c = \{001\} \quad OP$$

$$m = \{110\} \infty P' \quad n = \{1\bar{1}0\} \infty P.$$

$$s = \{101\} \quad P' \infty \quad r = \{\bar{1}01\} \quad \bar{P}, \infty.$$

$$q = \{011\} \quad P' \infty \quad l = \{0\bar{1}1\} \quad \bar{P}, \infty.$$

Große glänzende Krystalle, meist von prismatischem Habitus, Fig. 8, Taf. I, häufig auch tafelförmig nach einer Prismen-

fläche. Von den Endflächen herrschen die beiden Makrodomen r und s vor, während die Brachydomen, sowie besonders die Basis nur in untergeordneter Ausbildung auftreten.

Beobachtet

$$a : c = 100 : 001 = 80^{\circ}55'$$

$$a : m = 100 : 110 = 44^{\circ}32'$$

$$a : n = 100 : \bar{1}\bar{1}0 = 41^{\circ}40'$$

$$m : c = 110 : 001 = 77^{\circ}25'$$

$$a : s = 100 : 101 = 36^{\circ}40'.$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Analysen der beschriebenen Vanadate.

Der Krystallwassergehalt der Salze wurde durch Glühen der Substanz bis zur Gewichtsconstanz ermittelt, da sonst keine flüchtigen Bestandtheile in derselben enthalten sind.

Die Vanadinsäure wurde in fast allen Fällen durch Titration der mit schwefliger Säure reducirten Lösung mittelst Kaliumpermanganat bestimmt *).

Die schwefelsaure Auflösung der Substanz wurde mit schwefliger Säure digerirt, wodurch das Pentoxyd in Tetroxyd verwandelt wird. Nachdem durch Sieden und gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure die überschüssige schweflige Säure entfernt war, wurde mit stark verdünntem Permanganat titrirt (von V_2O_4 auf V_2O_5).

Hat man in Vanadaten Kali zu bestimmen, so muß die Vanadinsäure zuvor abgeschieden werden, und dieses geschieht am zweckmäßigsten durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Die Auflösung des Salzes wird mit Ammoniak neutralisirt, so daß sie nur noch schwach sauer ist, und darauf salpetersaures Quecksilberoxydul zugegeben. Der

*) Czudnowicz, Pogg. Ann. **120**, 17; Roscoe, Researches on Vanadium 1879; Rammelsberg, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1880; Manasse, diese Annalen **240**, 57.

orange gelbe Niederschlag setzt sich gut ab, wenn man einige Augenblicke tüchtig umrührt. Vermehrt sich durch weiteren Zusatz von Quecksilbersalz der Niederschlag nicht mehr, so fügt man wenig Ammoniak hinzu, so daß die Flüssigkeit nunmehr schwach ammoniakalisch wird. Der hierdurch schwarz gewordene Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit vollständig ab und läßt sich dann gut filtriren. Man wäscht ihn mit Wasser aus, dem man einige Tropfen der Quecksilberlösung zugefügt hat. Es ist empfehlenswerth, das überschüssige Quecksilber aus dem angesäuerten Filtrat mit Schwefelwasserstoff auszufällen, bevor man weiter operirt.

Zur Bestimmung des *Mangans* konnte die Trennung von Vanadinsäure und Mangan nur durch zweimaliges Aufschließen mit kohlsaurem Natronkali ermöglicht werden. Die grüngefärbte Schmelze wird mit heißem Wasser und einigen Tropfen Alkohol behandelt, wodurch vanadinsaures Kali in Lösung geht und Mangandioxyd ungelöst zurückbleibt. Da dieser ungelöste Rückstand meist noch Spuren von Vanadinsäure enthält, wiederholt man den Aufschluß.

Der aus dem zweiten Aufschluß erhaltene Rückstand wurde in schwefliger Säure und Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt *).

Die Trennung der Vanadinsäure vom *Kobalt* oder *Nickel* wurde durch wiederholtes Aufschließen mit kohlsaurem Natronkali ausgeführt. Der kalihaltige Niederschlag wurde im Wasserstoffstrom geglüht und nach wiederholtem Auslaugen als Metall bestimmt **).

Durch Schwefelwasserstoff war eine vollständige Trennung von *Zink* und Vanadinsäure nicht herbeizuführen, da aus

*) Rammelsberg, Leitfaden für die quant. chem. Analyse, Berlin 1886, S. 112.

**) Daselbst S. 72.

der zur Abscheidung des Schwefelzinks erforderlichen schwach-sauren Lösung auch Schwefelvanadin mit ausfiel.

Durch wiederholtes Füllen des Zinks mittelst kohlensaurem Natron wird die Trennung von Vanadinsäure ebenso wenig vollständig. (0,6994 g eines Zinkvanadats wurden in Wasser unter Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst. Der durch Uebersättigen mit kohlensaurem Natron entstandene Niederschlag wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und das Zinkcarbonat noch einmal ausgefällt. In dem so erhaltenen Niederschlage konnten noch 3,45 pC. Vanadinsäure nachgewiesen werden.)

Die Trennung beider Elemente mußte daher wiederum durch wiederholtes Aufschließen mit kohlensaurem Natronkali ausgeführt werden.

Zur Kalibestimmung wurde nach Abscheidung der Vanadinsäure Zink mit dem überschüssigen Quecksilber gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff aus schwach saurer, verdünnter Lösung ausgefällt. Die Gegenwart des Schwefelquecksilbers erleichterte wesentlich das Filtriren des Niederschlages.

Die Trennung von *Cadmium* und Vanadinsäure wurde durch zweimaliges Aufschließen mit kohlensaurem Natronkali ausgeführt.

Elektrolytische Fällung des *Kupfers* (ebenso des Nickels und Kobalts) ist bei Gegenwart von Vanadinsäure nicht ausführbar, da das ausgeschiedene Metall stets Vanadinsäure enthält *). Man trennt Kupfer und Vanadinsäure am zweckmäßigsten durch wiederholtes Aufschließen mit Alkalicarbonat. Das Kupferoxyd enthält Kali, wird daher in Schwefelsäure gelöst und darauf das Kupfer elektrolytisch gefällt.

*) Möglicherweise ist eine Trennung beider auf elektrolytischem Wege herbeizuführen, wenn die Vanadinsäure zuvor durch schweflige Säure reducirt wird. Ueber diesen Gegenstand behalte ich mir weitere Mittheilung vor.

Die Fällung des Kupfers aus den in verdünnter Schwefelsäure aufgelösten Kupfervanadaten durch Schwefelwasserstoff giebt ebenfalls gute Resultate.

Die Bestimmung der Vanadinsäure auf maßanalytischem Wege kann erst ausgeführt werden, nachdem das Kupfer nach einer der oben angeführten Methoden abgeschieden ist.

Zusammenstellung der Resultate.

Von *normalen Vanadaten* konnte nur das Manganvanadat $\text{MnV}_2\text{O}_6 + 4 \text{ aq.}$ rein erhalten werden.

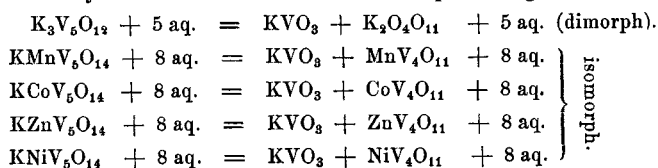
Bei den anderen Metallen entstanden entweder kalihaltige Producte, wie z. B. beim Nickel : $(2 \text{ KVO}_3 + 4\frac{1}{2} \text{ aq.}) + 5 (\text{NiV}_2\text{O}_6 + 4\frac{1}{2} \text{ aq.})$ oder Gemenge von basischen Vanadaten (beim Zink, Cadmium, Kupfer).

Dagegen wurden *saure Vanadate* dieser Metalle in gut charakterisirten Krystallen erhalten. Es waren ausnahmslos Doppelsalze mit Kali.

Entschieden vorherrschend erwies sich dabei die Sättigungsstufe von Vanadinsäure zu Base = 5 : 3, also *fünfdrittelfach Vanadat*, analog dem ebenfalls vorzugsweise leicht entstehenden *fünfdrittelfach vanadinsäuren Kali* $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + 5 \text{ aq.}$

Alle diese Verbindungen lassen sich ihrer Constitution nach als Doppelsalze von normalen und zweifachen Vanadaten auffassen, und stehen diese Bestandtheile meist in einfachen molecularen Verhältnissen zu einander.

Bemerkenswerth ist die Analogie in der Zusammensetzung der am besten krystallisirten Verbindungen, welche auch meist in der Krystallform vollkommene Isomorphie zeigten.



Auch beim Cadmium entstand ein Fünfdrittel Vanadat von ähnlicher Zusammensetzung.

Von anderen Sättigungsstufen wurden noch erhalten :

Fünfviertel Vanadat. (Nickel.)

Vierdrittel Vanadat. (Mangan.)

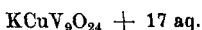
Anderthalb Vanadat. (Cadmium.)

Siebenviertel Vanadat. (Mangan, Kobalt, Nickel, Zink.)

Es gelang nicht, zweifach vanadinsaure Salze oder noch vanadinsäurereichere Verbindungen zu erhalten.

Die einzige Ausnahme bildet ein

Dreifach vanadinsaures Kupferkali



in großen glänzend braunen Krystallen.

Die vorliegende Arbeit wurde im *Laboratorium des II. chemischen Instituts der Königlichen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin* angefertigt.

Verfasser erlaubt sich, an dieser Stelle seinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrath Professor Dr. C. Rammeisberg, dem er die Anregung zu dieser Arbeit verdankt, und Herrn Privatdocent Dr. C. Friedheim für die Bereitwilligkeit, mit der sie ihn durch Rathschläge unterstützten, seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.
