

*Beiträge zur Charakteristik einiger Verbindungen der Vanadinsäure.*

Von **Karl Ritter v. Hauer.**

Das Materiale, mit welchem die im Nachstehenden angeführten Resultate erzielt wurden, verdanke ich meinem verehrten Freunde Herrn Adolf Patera.

Ich habe in einer früheren Sitzung der kaiserlichen Akademie über das Verfahren Bericht erstattet<sup>1)</sup>, nach welchem es Herrn Patera gelang, das in den Joachimsthaler Uranerzen sehr zerstreut vorkommende Vanadin in einige Producte bei der Urangelbdarstellung so weit zu concentriren, dass eine Gewinnung desselben lohnend erschien. Das Resultat dieser ersten vom besten Erfolge begleiteten Versuche bestand in der Isolirung einer kleinen Quantität vanadinsauren Ammoniaks, welches Herr Patera die Güte hatte mir zu überlassen.

Es ist eine erfreuliche Thatsache, dass der an den genannten Bericht geknüpfte Wunsch, es möge von Seite der kaiserl. Akademie der Gewinnung dieses seltenen Stoffes einige Aufmerksamkeit zugewendet werden, vollständig in Erfüllung ging. Eine briefliche Mittheilung Herrn Patera's setzte mich nämlich in die Kenntniss, dass ihm durch das hohe Finanzministerium, in Folge einer Anregung der kaiserl. Akademie, der Auftrag ertheilt wurde, die Gewinnung des Vanadins bei der eurrenten Manipulation einzuleiten.

Die gesammte Kenntniss, welche wir über das Vanadin besitzen, ist eine sehr spärliche. Viele Verbindungen, namentlich der Vanadinsäure, sind zwar von Berzelius, dem alleinigen Bearbeiter dieses Grundstoffes, angeführt worden, allein ihre Existenz und chemische Constitution ist nur durch wenige experimentelle Beweise festgestellt.

Ich machte es mir zur Aufgabe die Zusammensetzung einiger Salze zu eruiren, welche Berzelius unter dem Namen der zweifach

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. XX. Band, Seite 37.

vanadinsauren aufgestellt hat. Diese Verbindungen sind nämlich alle gut krystallisirbar, und gestatten sonach ein gleichzeitiges Studium der krystallographischen Verhältnisse. Mein Freund Herr Dr. Graulich hat diese Arbeit übernommen, und wird die Resultate seiner Zeit bekannt machen. Die Anzahl der Salze, welche Berzelius als in diese Reihe gehörig bezeichnet, ist bedeutend. In der That sind aber diese Verbindungen so gut wie nur dem Namen nach bekannt. Berzelius beschränkte sich darauf nur einige wenige zu analysiren und schloss aus der analogen Darstellungs-Methode mit anderen Basen auf eine analoge Zusammensetzung. Von den näheren analytischen Daten sind durch Berzelius über die zweifach vanadinsauren Salze nur jene der Analyse des Kalisalzes bekannt gegeben worden, und auch in diesem wurde nur der Wassergehalt direct bestimmt, und der Rückstand als aus einem Äquivalent Kali und zwei Äquivalenten Vanadinsäure bestehend, berechnet. Wie nothwendig aber die Analyse einer jeden dieser Verbindungen ist, wird sich im Folgenden ergeben, wo ich Gelegenheit haben werde nachzuweisen, dass die Vanadinsäure in ihren Salzbildungen nicht immer einfachen Gesetzen folgt, sondern ähnlich der Molybdänsäure mit einigen Basen compliirte Verbindungen eingeht.

Die Analyse der vanadinsauren Salze ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, da wir kein einziges vollständiges Fällungsmittel für irgend eine Oxydationsstufe dieses Metalles besitzen. Und selbst im Falle man auf eine directe Bestimmung der Säure Verzicht leistet, gelingt es nach den bekannten Methoden nicht, die Base völlig frei von Vanadin zu erhalten. Dies ist insbesondere der Fall bei der Trennung der Alkalien von der Vanadinsäure.

Weder Oxyd noch Säure sind durch Schwefelwasserstoff fällbar.

Reducirt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Salzes durch Oxalsäure in der Siedhitze, und versetzt dann die blaue Lösung mit Ammoniak, so wird allerdings das Oxyd gefällt, allein es oxydirt sich beim nachherigen Filtriren trotz aller angewandten Vorsichtsmassregeln stets eine kleine Quantität und das Filtrat, wiewohl farblos, enthält immer etwas Vanadin, selbst wenn man mit ammoniakhaltigem Wasser, mit Salmiak oder Alkohol den Niederschlag auswäscht.

Versetzt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Salzes mit Hydrothionammoniak und zersetzt dann diese Lösung durch eine

verdünnte Säure, so wird ebenfalls nur ein Theil des Vanadin als Schwefelmetall gefällt, ein Theil aber wird zu Oxyd reducirt, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint blau.

Als eine von Säuren ganz unangreifbare Oxydationsstufe wurde von Berzelius das Suboxyd (VO) bezeichnet, und diese ist leicht zu erhalten, wenn man das Oxyd oder die Säure in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Ich versuchte demnach die Verbindungen der Vanadinsäure mit Alkalien in einem Strome von Wasserstoffgas zu glühen, und behandelte die zurückgebliebene schwarze Masse mit verdünnter Essigsäure. Allein es zeigte sich, dass hier in Verbindung mit Basen nie die ganze Menge der Säure in Suboxyd verwandelbar ist, indem nur ein Theil ungelöst zurück blieb, während die Auflösung durch eine schwach blaue Färbung die Gegenwart einer kleinen Menge Oxyd ( $\text{VO}_2$ ) zeigte, welche hartnäckig der Reduction widerstand, wie lange auch das Erhitzen im Wasserstoffgase war unterhalten worden. Ein etwas günstigeres Resultat wird erzielt, wenn man das zweifach vanadinsaure Alkalisalz durch Erhitzen vom Wasser befreit, dann pulvert, mit fein zertheilter Kohle mengt, und dann im Wasserstoffgase glüht. Es würde sich diese Methode der Trennung als ziemlich genau erweisen, da die Menge des zurückbleibenden Oxydes, welche sich dann als vanadinsaures Alkali auflöst, sehr gering ist, allein es ergibt sich hierbei der Übelstand, dass die erhitzte Masse so fest an dem Schiffehen haftet, dass sie kaum davon vollständig abgelöst werden kann.

Mischt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Salzes mit einer neutralen Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht keine Fällung, bei Zusatz von Ammoniak aber fällt ein gelber, sehr voluminöser Niederschlag, der in Alkohol unlöslich zu sein scheint, da auch nach langem Waschen damit das Filtrat vollkommen farblos bleibt. Dennoch aber zeigt sich, wenn man das Filtrat zur Trockne verdampft, dass dasselbe Vanadin enthalte. Ein Gleiches gilt, wenn man die zweifach vanadinsauren Salze mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt und mit einer verdünnten Auflösung dieses Salzes wäscht. Auch hier erscheint das Filtrat farblos, enthält aber dennoch etwas Vanadin. Auch durch salpetersaure Silberoxydlösung wird die Vanadinsäure ziemlich vollständig gefällt, der entstehende purpurrothe Niederschlag ist in Alkohol unlöslich. Wird der durch Fällung mit den Quecksilbersalzen erhaltene Niederschlag geglüht, so erhält

man stets viel zu wenig Vanadinsäure; der Verlust beträgt zumeist mehrere Procente.

Das beschränkte Material erlaubte nicht genau zu eruiren ob auf mechanische Art durch Verflüchtigung des Quecksilbers viel mitgerissen wird. Es musste dies einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die zweifach vanadinsauren Salze verlangen aber ganz besonders genaue Analysen, um ihre chemische Constitution zu erkennen, da sie erstlich durchgehends viel Wasser enthalten, dann wegen der grossen Verschiedenheit des Äquivalentes vom Wasser und der Base gegen jenes der Säure.

Als wirklich geeignet für die Analyse ergaben sich nur folgende Eigenschaften der Vanadinsäure: Die Unlöslichkeit des ein- oder zweifach vanadinsauren Ammoniaks in einer Lösung von Salmiak und Alkohol.

Die Unlöslichkeit des zweifach vanadinsauren Natrons in Alkohol. Die Fällung dieser Verbindung durch starken Alkohol ist eine sehr vollständige, und ist nur von der einzigen Unannehmlichkeit begleitet, dass sich ein Theil des Niederschlages so fest an das Glas setzt, dass er sehr schwer davon abgewaschen werden kann.

Endlich die Zerlegung jener Salze durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali, welche eine Base enthalten, die als kohlen-saure in Wasser unlöslich ist.

Die Art der Anwendung dieser Eigenschaften als Trennungsmethoden soll bei der Anführung der Analyse der einzelnen Salze näher erörtert werden.

#### Zweifach vanadinsaures Ammoniak.

Das von Hrn. Patera erhaltene einfach vanadinsaure Ammoniak wurde in siedendem Wasser gelöst, wobei einige Verunreinigungen, als Uranoxyd, Kieselerde etc. zurückblieben. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen concentrirt und während dieser Operation nach der von Berzelius angegebenen Vorschrift concentrirte Essigsäure in kleinen Antheilen zugesetzt, bis die hierdurch entstehende rothe Färbung der Lösung an Intensität nicht mehr zunahm. Wenn die Lösungen vanadinsaurer Salze in der Wärme mit Essigsäure versetzt werden, so entsteht bei allen durch Bildung eines Säure reicheren Salzes eine augenblickliche Färbung, die je nach dem

Concentrationsgrad der Flüssigkeit schwach gelb bis fast blutroth erscheint. Bei nicht hinlänglichem Zusatz der Säure verschwindet die Färbung während des Kochens nach einiger Zeit, zeigt sich aber dann neuerdings auf einen zweiten Zusatz und ist bleibend. Dies gilt jedoch nur für die Essigsäure. Versetzt man hingegen diese Lösungen mit Schwefel oder Salzsäure, so verschwindet beim Kochen häufig wieder die Färbung, selbst bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses der zugefügten Säure; eine Beobachtung, die schon von Berzelius angeführt wurde. Auch die trockenen Salze zeigen beim Übergiessen mit einer Säure dieselbe Reaction, indem die farblosen gelb, die gelben aber dunkelroth hierdurch werden. Es ist dies daher ein treffliches Mittel, um die in den Analysen erhaltenen Niederschläge oder sonst getrennten Stoffe auf einen Gehalt an Vanadinsäure zu prüfen. Die tingirende Kraft der Säure reicheren Salze ist sehr bedeutend und man entdeckt auf diese Art sehr kleine Quantitäten von Vanadinsäure. Die Lösungen von zweifach vanadinsaurem Ammoniak und Natron zeigen die meist intensiv rothe Färbung und ihre tingirende Kraft ist auch daher die stärkste. Einen eigentlichen Niederschlag, wie Berzelius angibt, dass er auf Zusatz von Essigsäure zu den Lösungen vanadinsaurer Salze entstehen soll, hatte ich nie Gelegenheit zu beobachten, wenn auch die Flüssigkeit sehr concentrirt war. Es entsteht nur an der Stelle wo die Essigsäure zugesetzt wird, plötzlich die gelbe oder rothe Färbung, die sich, wenn man nicht umrührt, erst nach und nach vertheilt, ganz wie es einfach chromsaure Salze in diesem Falle zeigen.

Nach dem Erkalten der durch Erhitzen concentrirten Flüssigkeit schießt das zweifach vanadinsaure Ammoniak in rothgelben Krystallen von der Grösse eines Haberkornes an, die jedoch sehr undeutliche Formen zeigen. Besser ausgebildete Individuen erhält man durch freiwilliges Verdunsten der Lösung. Hierbei muss erwähnt werden, was auch für alle übrigen hierher gehörigen Salze gilt, dass die Krystallisirschalen vor dem Zutritt des Staubes durch Bedecken mit Fliesspapier geschützt werden müssen; weil dieser stets die Bildung von Oxyd durch Reduction bewirkt, wodurch die erhaltenen Krystalle verunreinigt werden. Am besten ist es die Lösungen unter einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten zu lassen.

Das zweifach vanadinsaure Ammoniak ist luftbeständig.

Analyse.

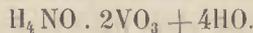
Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile in diesem Salze unterliegt keinen Schwierigkeiten. Erstlich wurde ein Theil des lufttrockenen Salzes in einem offenen Tiegel unter öfterem Umrühren langsam erhitzt und endlich unter Luftzutritt geglüht bis zum Schmelzen der rückständigen Vanadinsäure; es geräth diese schon bei beginnender Rothgluth in Fluss. Hiedurch wurde die Gesamtmenge von Wasser und Ammoniak aus dem Gewichtsverluste, und die Menge der Vanadinsäure durch directe Wägung gefunden. Sollte das Salz zu rasch erhitzt worden sein, wodurch eine theilweise Reduction der Säure stattgefunden hat, so ist es am besten, einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak in den Tiegel zu geben und neuerdings zu glühen, wodurch alsogleich jede Oxydationsstufe in Säure verwaandelt wird.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschah mit einer andern Menge durch directe Auffangung desselben in dem Apparate von Varentrapp, und Fällung des erhaltenen Chlorammoniums mittelst Platinchlorid.

0.497 Gramm verloren durch Glühen 0.122 Gramm = 24.34 Procent Ammoniak und Wasser, und hinterliessen mithin 75.46 Procent Vanadinsäure.

0.683 Gramm gaben nach dem Glühen des erhaltenen Ammoniumplatinchlorids 0.238 Gramm Platin = 6.00 Procent Ammoniak.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Theorie		Versuch
1 Atom $\text{H}_3\text{N}$	17	6.87	6.00
2 „ $\text{VO}_3$	185.2	74.91	75.46
5 „ $\text{HO}$	45	18.20	18.34
$\text{H}_4\text{NO} \cdot 2\text{VO}_3 + 4\text{HO}$	247.2	99.98	100.00.

Zweifach vanadinsaures Natron.

Die Darstellung dieses Salzes gelingt leicht. Hat man oxydfreie Vanadinsäure, so wird diese mit kohlensaurem Natron gemengt und

dann geschmolzen. Man setzt so viel Natron zu, dass dadurch einfach vanadinsaures Natron entsteht. Ist die Vanadinsäure nicht frei von Oxyd oder Suboxyd, wie es häufig der Fall ist, wenn bei der Darstellung derselben aus dem vanadinsauren Ammoniak das letztere nicht mit der gehörigen Vorsicht erhitzt worden war, so schmilzt man sie in gleichem Verhältnisse mit salpetersaurem Natron zusammen. Es ist nothwendig, eine solche Menge des Natronsalzes zu nehmen, dass dadurch zuerst einfach vanadinsaures Natron entsteht, weil dieses leicht im Wasser und ohne Zersetzung löslich ist. Das wasserfreie, zweifach saure Salz ist hingegen im Wasser schwierig und nicht ohne Zersetzung löslich; es bleibt, selbst beim Übergiessen mit heissem Wasser, stets eine Menge übersaures Salz als unlöslicher Rückstand zurück. Mit der wässerigen Lösung verfährt man nun wie bei der Darstellung des zweifach vanadinsauren Ammoniaks, indem man dieselbe eindampft und so viel concentrirte Essigsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint. Es ist hierbei nothwendig, die Essigsäure in kleinen Antheilen nach und nach zuzufügen, um einen zu grossen Überschuss derselben zu vermeiden, da sich sonst beim Eindampfen viel Vanadinsäure an den Wandungen des Gefässes in Form von dunkelrothen Krusten ansetzt. Beim Erkalten schießt das zweifach vanadinsäure Natron in grossen, hochrothen, glänzenden Krystallen an, die in ihrer Form dem essigsauren Manganoxydul gleichen, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Spitzen der rhombischen Tafeln nicht abgestumpft sind. Um die erhaltenen Krystalle vollends von anhängendem essigsauren oder salpetersauren Natron zu reinigen, löst man dieselben neuerdings in Wasser. Die Lösung im kalten Wasser erfolgt leicht und ohne Zersetzung. Man dampft die Lösung abermals ein, und lässt sie erkalten, oder man überlässt sie der freiwilligen Verdunstung, in welcher letzterem Falle besonders schöne Individuen erhalten werden. Übergiesst man die Krystalle mit heissem Wasser, so findet eine theilweise Zersetzung durch Ausscheidung eines übersauren Salzes Statt, welches als ein dunkelrother, schwer löslicher Rückstand bleibt. Die gleiche Zersetzung findet Statt, wenn man die Krystalle in kaltes Wasser wirft und dieses rasch erhitzt, bevor sie noch aufgelöst sind.

Das Salz verwittert oberflächlich an trockener Luft, und wird hiedurch matt und gelb. Man trocknet daher die Krystalle kurze Zeit auf Fliesspapier und verwahrt dieselben in einem wohl zu

verehliessenden Gefässe, in welches hineingehaucht wurde, wo sie sich dann ohne Veränderung aufbewahren lassen.

### Analyse.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden die Krystalle anfänglich auf Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit, dann aber zerdrückt, da das Salz häufig grössere, aus einzelnen Individuen bestehende Krystallaggregate bildet, welche viel Feuchtigkeit mechanisch eingeschlossen zurückhalten, und wiederholt zwischen Fliesspapier gepresst, bis dieses nicht mehr davon gefärbt erschien. Eine andere Trocknung ist nicht leicht zu bewerkstelligen, wegen dem angeführten leichten Verwittern des Salzes. Die gewogene Menge wurde hierauf anfangs gelinde, dann bis zum Schmelzen erhitzt.

0.711 Gramm verloren 0.198 Gramm = 27.84 Procent Wasser.

1.011 „ „ 0.279 „ = 27.59 „ „

In einer dritten Probe wurde die Menge des Wassers durch directes Auffangen in einer gewogenen Chlorecalciumröhre bestimmt, indem während dem Erhitzen des Salzes auf einem Schiffchen ein Strom getrockneter atmosphärischer Luft darüber geleitet wurde.

0.566 Gramm gaben eine Gewichtszunahme der Chlorecalciumröhre von 0.137 Gramm = 27.73 Procent Wasser.

Das Mittel aus diesen drei Bestimmungen gibt als Wassergehalt 27.72 Procent.

Da die Trennung der Vanadinsäure von den Alkalien, welche Berzelius anwendete, keine genauen Resultate gibt <sup>1)</sup>, so benützte

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, XVII. Bd., S. 47. Berzelius führt darüber Folgendes an: „Die Analysen der zweifach vanadinsauren Alkalien sind bedeutend schwieriger, als jene der Salze  $H_3N \cdot VO_3 + 11O$  und  $BaO \cdot VO_3 + 11O$ . Sie gaben nie ein recht günstiges Resultat, weil man beinahe auf keine Weise das Alkali in irgend einer Form frei von Vanadinsäure erhalten kann, um es zu wägen, und deshalb erhält man immer zu viel Base und zu wenig Säure. Ich löste das gegläutete Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, versetzte die Lösung mit etwas Zucker, digerirte sie bis dass sie blau wurde, füllte mit Ammoniak, wusch den Niederschlag mit Wasser, zu welchem etwas Ammoniak zugesetzt worden war, erhielt aber doch noch etwas Vanadin in der abfiltrirten Flüssigkeit. Ich dampfte diese ab, rauchte den Salmiak ab und wog den Rückstand. Aber obgleich diese Analysen nie doppelt so viel Säure auf die Base, wie in den neutralen Salzen gaben, so war gleichwohl der Unterschied so gering, dass mir nicht der geringste Zweifel blieb, dass in diesen Salzen ein Atom Base mit zwei Atomen Säure verbunden war.“

ich zu diesem Behufe die Unlöslichkeit des zweifach vanadinsauren Ammoniaks in einer Lösung von Salmiak und Alkohol.

Die gewogene Menge des Salzes wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst. Da das Salz sehr leicht löslich ist, so genügt eine geringe Menge. Hierauf wurde überschüssiger Salmiak in Pulverform zugegeben, so dass noch etwas davon in der Flüssigkeit ungelöst zurück blieb. Nach mehrstündigem Stehenlassen ist die Wechselersetzung der beiden Verbindungen eingetreten, und der grösste Theil der Vanadinsäure fällt als zweifach vanadinsaures Ammoniak, in Form eines gelben Pulvers zu Boden. Nun fügt man zu der Flüssigkeit eine grössere Menge von starkem Alkohol, wodurch die letzten Spuren des noch aufgelöst gewesenen zweifach vanadinsauren Ammoniaks gefällt werden. Hat man anfänglich zur Lösung möglichst wenig Wasser angewendet, so bietet dieses den Vortheil, dass man zur nachherigen Fällung weit weniger Salmiak und Alkohol bedarf.

Der Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit vollkommen ab, und die überstehende Flüssigkeit erscheint wasserklar. Man filtrirt nun, wäscht den Niederschlag gut mit Alkohol und verfährt mit demselben, wie es bei der Analyse des zweifach vanadinsauren Ammoniaks angegeben wurde. Derselbe wird nämlich im Wasserbade getrocknet, dann im Platintiegel erhitzt zur Abrauchung des Ammoniaks und allenfalls durch Waschen nicht ganz entfernten Salmiaks, und endlich die Hitze bis zum Schmelzen gesteigert. Zur vollen Gewissheit, dass alles Vanad als Säure zurückgeblieben sei, lässt man erkalten, gibt einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak darauf, und glüht neuerdings, wobei jedoch der Tiegel bedeckt werden muss, um durch das heftige Aufschäumen nicht einen Verlust zu erleiden. Das Filter wird für sich verbrannt. Es scheint nämlich durch das gleichzeitige Verbrennen desselben mechanisch viel von dem Salze fortgeführt zu werden, da, wenn man den Niederschlag nicht davon trennt, stets viel zu wenig Vanadinsäure erhalten wird.

Das alkoholische Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Salmiak durch Glühen entfernt, und der aus Chlornatrium bestehende Rückstand gewogen. Doch ist es nöthig, diesen Rückstand noch auf einen allfälligen Gehalt an Vanadin zu prüfen, der manchmal trotz allen angegebenen Vorsichtsmassregeln darin befindlich ist. Ist das erhaltene Chlornatrium nicht rein, was man zumeist schon an der

Farbe erkennt, so übergießt man dasselbe mit einigen Tropfen einer Auflösung von Oxalsäure, dampft zur Trockne ab und glüht kurze Zeit im bedeckten Platintiegel. Die rückständige schwarze Masse wird mit ammoniakalischem Wasser ausgelaugt und von einem ungelöst bleibenden Rückstande abfiltrirt. Das Filter, welches das noch anhaften gewesene Vanad als eine niedrigere Oxydationsstufe und etwas Kohle, von der Zersetzung der Oxalsäure herrührend, enthält, wird gleichzeitig mit dem Filter, in welchem die Gesamtmenge des gefällten zweifach vanadinsauren Ammoniaks war, verbrannt. Das Filtrat aber versetzt man mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, dampft neuerdings zur Trockne ab, und glüht, wodurch die geringe Menge Salmiak entfernt wird. Man erhält nun auf diese Weise ganz vanadinfreies Chlornatrium, aus welchem der Gehalt an Natron berechnet wird.

Die Resultate, welche nach diesem Verfahren erzielt werden, sind genau.

0·680 Gramm gaben 0·132 Gramm Chlornatrium = 10·29 Pct. Natron.

0·791 " " 0·487 " = 61·56 Procent Vanadinsäure.

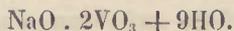
1·087 " " 0·210 " Chlornatrium = 10·23 Pct. Natron  
und 0·672 Gramm = 61·82 Procent Vanadinsäure.

0·801 Gramm gaben 0·148 Gramm Chlornatrium = 9·81 Pct. Natron.

Die Mittelzahlen aus diesen Bestimmungen sind:

10·11 Procent Natron,  
61·69 Procent Vanadinsäure.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht demnach der Formel:



	Theorie		Versuch
1 Atom NaO	31	10·43	10·11
2 " VO <sub>3</sub>	185·2	62·31	61·69
9 " HO	81	27·25	27·72
Na O·2 VO <sub>3</sub> + 9 HO.	297·2	99·99	99·52.

Das zweifach vanadinsaure Natron ist in kaltem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich, es kann daher, wie oben angeführt wurde, gut umkrystallisirt werden. In starkem Alkohol ist es so gut wie unlöslich.

Das bei mässiger Hitze entwässerte Salz behält seine Krystallgestalt bei und hat eine rostbranne Farbe. Bei beginnendem Glühen schmilzt es leicht, und erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzrothen, nicht krystallinischen, firnissartigen, glänzenden Masse. Das wasserfreie Salz ist selbst in heissem Wasser wenig löslich, auf Zusatz einer Säure löst es sich indess leicht. Durch Kochen mit Oxalsäure hältigem Wasser löst es sich vollständig unter Entwicklung von Kohlensäure und Reduction der Vanadinsäure zu Oxyd. Die Lösung wird zuerst grün von der Bildung eines intermediären Oxydes (einer Mischung von Säure und Oxyd), dann blau durch vollständige Reduction zu Oxyd. Es ist dies das beste Mittel, um die Tiegel von der fest anhaftenden Masse geschmolzener zweifach vanadinsaurer Salze zu reinigen.

Setzt man zur kochenden Lösung der durch Oxalsäure reducirten blauen Flüssigkeit nach und nach Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit wieder grün und behält diese Farbe bei, wie lange man auch erhitzt, so wie auch nach dem Zusatz von überschüssiger Salpetersäure. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure und Oxalsäure zeigen alle zweifach vanadinsauren Salze, und es scheint dafür zu sprechen, dass das grüne Oxyd eine bestimmte Oxydationsstufe und kein blosses Gemenge von Oxyd und Säure sei.

Ich habe zu wiederholten Malen erwähnt, dass die tingirende Kraft des zweifach vanadinsauren Natrons besonders stark sei; um ihre Intensität beiläufig zu messen, wurde folgender Versuch gemacht:

96 Milligramme des krystallisirten Salzes wurden in einem halben Liter Wasser gelöst. Von dieser stark gelb gefärbten Lösung wurden 100 Kubikcentimeter nach und nach auf ein Volum von drei Liter verdünnt. Auch diese Lösung zeigte noch eine deutliche gelbe Färbung. 96 Milligramme krystallisirten Salzes enthalten aber 70 Milligramm trockenes zweifach vanadinsaures Natron, mithin gab ein Theil desselben in 214000 Theilen Wasser gelöst noch eine deutlich sichtbare gelbe Färbung.

Eine der Zusammensetzung des zweifach vanadinsauren Natrons entsprechende Kaliverbindung erhielt ich nicht.

Das zweifach vanadinsaurer Kali ist nach Berzelius nach der Formel:  $K_2O \cdot 2VO_3 + 3HO$  zusammengesetzt. Er gibt drei Methoden zur Darstellung desselben an, als deren beste die folgende erwähnt wird:

Man fügt zu der fast kochenden Lösung des einfach vanadinsauren Kalis allmählich kleine Mengen concentrirter Essigsäure und fällt die concentrirte Flüssigkeit durch Alkohol, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, löst ihn in kochendem Wasser und lässt ihn zum Krystallisiren erkalten. Ich erhielt nach diesem Verfahren Salze von sehr verschiedenem Wassergehalte. Die geringe Menge des zu Gebote stehenden Materials erlaubte indess nicht den Gegenstand weiter zu verfolgen.

#### Vanadinsäure mit Baryt.

Der zweifach vanadinsaure Baryt wird nach Berzelius erhalten, wenn man das klare wässrige Gemisch von zweifach vanadinsaurem Kali mit salzsaurem Baryt der freiwilligen Verdunstung überlässt, oder mit so viel Weingeist vermischt, dass es eben anfängt sich zu trüben.

Ich versetzte eine sehr verdünnte Auflösung des nach der obigen von Berzelius angegebenen Vorschrift dargestellten Kalisalzes mit etwas Chlorbaryum und überliess die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Es setzten sich gut ausgebildete kleine Krystalle ab, deren Zusammensetzung jedoch nicht der eines zweifach vanadinsauren Baryts entsprach. In zahlreichen Analysen welche mit Krystallen ausgeführt wurden, die von wiederholten Darstellungen herrührten, ergab sich stets das übereinstimmende Resultat, dass dieses Salz auf drei Äquivalente Baryt nur fünf Äquivalente Vanadinsäure enthält.

Da die Verbindungen der Vanadinsäure mit Baryt nur sehr wenig in Wasser löslich sind, so muss eine sehr verdünnte Lösung des Kalisalzes angewendet werden, widrigenfalls alsogleich ein Niederschlag in der Form eines gelben Pulvers entsteht.

Zu dieser verdünnten und erwärmten Auflösung fügt man tropfenweise Chlorbaryum, und im Falle doch ein Niederschlag entsteht, etwas Essigsäure, deren Gegenwart die Löslichkeit des Salzes bedeutend erhöht. Hiedurch löst sich daher der entstandene Niederschlag ganz oder theilweise; in letzterem Falle filtrirt man, und überlässt das Filtrat in einer mit Fliesspapier bedeckten Schale der freiwilligen Verdunstung. Beim Erkalten setzen sich alsbald Krystalle ab, die durch wochenlanges Stehenlassen unter der Mutterlauge eine Grösse von mehreren Millimetern Durchmesser erlangen. Das Salz bildet glänzende, rothgelbe, schief-prismatische Krystalle.

## Analyse.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschah, wie in der vorhergehenden Verbindung durch Erhitzen bis zum Schmelzen.

0.477	Gramm	verloren	0.094	Gramm	=	19.70	Procent	Wasser.
0.765	„	„	0.157	„	=	20.00	„	„
0.520	„	„	0.103	„	=	19.87	„	„

Dies gibt im Mittel einen Gehalt von 19.85 Procent Wasser.

Die Menge des Wassers kann in allen diesen Verbindungen durch Erhitzen bestimmt werden, ohne für die Genauigkeit des Resultates befürchten zu müssen, da die vanadinsäuren Salze, wie schon Berzelius angibt, hierbei keinen Sauerstoff verlieren, und wovon ich mir durch directe Proben die Überzeugung verschaffte.

Die Trennung der Vanadinsäure von Baryt bewirkte Berzelius durch Zerlegung mittelst zweifach schwefelsaurem Kali. Abgesehen aber von dem lästigen Proesse, den stets eine Schmelzung mit zweifach schwefelsaurem Kali verursacht, da wegen dem Aufschäumen der Masse ein Verlust nur schwierig zu vermeiden ist, so gelang es mir auch nie nach diesem Verfahren durch eine Schmelzung einen vollkommen vanadinfreien, schwefelsauren Baryt zu erhalten. Ich erhielt bei wiederholten Versuchen nur wenig übereinstimmende Resultate.

Reducirt man das Salz durch kochendes, Oxalsäure hältiges Wasser, wobei das für sich im Wasser sehr schwer lösliche Salz in dem Masse aufgelöst wird, als die Reduction der Vanadinsäure zu Oxyd vor sich geht, und fällt dann den Baryt mittelst Schwefelsäure, so erscheint allerdings der erhaltene Niederschlag nach dem Glühen weiss, doch enthält er auch in diesem Falle etwas Vanadin.

Eine sehr vollständige Trennung aber gelang es mir zu erzielen, durch Zerlegung des Salzes mit kohlen-saurem Natron oder Kali, wiewohl auch hier dieselbe nicht in einer Operation zu bewerkstelligen ist.

Es wurde hiernach die gewogene Menge zuerst durch Erhitzen im Platintiegel entwässert, und dann nach dem Erkalten ungefähr mit doppelt so viel trockenen kohlen-sauren Alkali bedeckt, als zur Bildung von einfach vanadinsäurem Alkali erforderlich war und dann bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelzung und gleichzeitige Zersetzung erfolgt schon bei mässiger Glühhitze. Die Masse wurde

so lange in Fluss erhalten, bis jede Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hatte und dann nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgelangt. Der ungelöst zurückgebliebene kohlensaure Baryt wurde durch Filtration von der Lösung des vanadinsauren Alkalis getrennt und mit heissem Wasser gewaschen. In dieser Form ist übrigens der Baryt, wiewohl er farblos erscheint, noch nicht wägbar, da ihm noch immer einige Procente Vanadinsäure anhaften. Man überzeugt sich leicht davon, wenn man ihn in Chlorwasserstoffsäure löst, wobei augenblicklich die charakteristische gelbe Färbung eintritt. Bei dem Umstande als sich hierdurch ergibt, dass durch die Schmelzung mit kohlensaurem Alkali keine vollkommene Zersetzung eintritt, indem stets eine kleine Menge einfach vanadinsauren Baryts unzerlegt bleibt, könnte vermuthet werden, dass während dem Waschen sich etwas davon lösen müsse, und daher im Filtrat, welches das vanadinsaure Alkali enthält, auch etwas vanadinsaurer Baryt sein müsse. Allein dies ist nicht der Fall, denn die Verbindungen des Baryts mit der Vanadinsäure sind, wie erwähnt wurde, überhaupt schwer löslich. In viel höherem Grade gilt dies aber von den wasserreinen, geschmolzenen Verbindungen, die in Wasser so gut wie unlöslich sind. Es zeigte sich daher auch nach langem Waschen des Gemenges von vanadinsaurem Alkali und der kleinen Menge vanadinsauren Baryts doch nie die Spur einer Reaction auf Baryt im Filtrate.

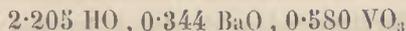
Der erhaltene kohlensaure Baryt wurde sonach zur völligen Reinigung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit schwefelsaurem Alkali gefällt und die Lösung längere Zeit erhitzt. Der kleine Rest von Vanadinsäure, der dem Baryt noch anhaftete, tritt nun durch Wechsellersetzung mit dem schwefelsauren Alkali an letzteres, und der niederfallende schwefelsaure Baryt ergibt sich nach dem Auswaschen mit heissem Wasser als vollkommen rein.

0·699	Grm.	gaben	0·281	Grm.	schwefels. Baryt	=	26·39	Proc.	Baryt.
0·642	"	"	0·256	"	"	=	26·18	"	"
0·398	"	"	0·162	"	"	=	26·72	"	"
0·435	"	"	0·174	"	"	=	26·26	"	"
0·942	"	"	0·379	"	"	=	26·41	"	"

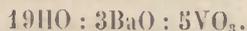
Dieses gibt im Mittel einen Gehalt von 26·39 Procent Baryt, und das Salz enthält mithin in 100 Theilen:

19·85 Wasser,  
26·39 Baryt,  
53·76 Vanadinsäure.

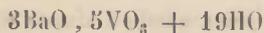
Die aus dieser procentischen Zusammensetzung berechneten Äquivalentverhältnisse sind:



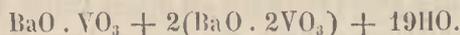
deren einfachstes Verhältniss, wenn man sie auf ganze Zahlen bringt. Folgendes ist



Das Salz ist also Fünfdrittel vanadinsaurer Baryt nach der Formel:



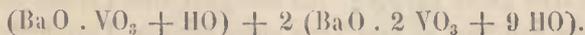
oder wenn man es als eine Verbindung von ein- und zweifach vanadinsaurer Baryt betrachtet:



	Theorie			Versuch
3 Atome BaO	229·3	26·57	26·39	
5 „ VO <sub>3</sub>	463	53·61	53·76	
19 „ HO	171	19·80	19·85	
3 BaO · 5 VO <sub>3</sub> + 19 HO	863·3	99·98	100·00	

Nach der Analyse von Berzelius enthält der einfach vanadinsaurer Baryt ein Äquivalent Wasser, es erübrigen sonach in der obigen Verbindung 18 Äquivalente Wasser für die 2 Äquivalente zweifach vanadinsaurer Baryt. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass wenn ein zweifach vanadinsaurer Baryt darstellbar sein sollte, derselbe gleich dem Natronsalze 9 Äquivalente Wasser enthalten dürfte, um so mehr als auch der zweifach vanadinsaurer Strontian nennfach gewässert ist, wie die weiter unten angeführten Analysen ergeben.

Von dieser Betrachtung ausgehend liesse sich die Formel folgendermassen construiren:



Ich nahm billig Anstand dieser complicirten Zusammensetzung anfänglich Vertrauen zu schenken, allein die stets übereinstimmenden Resultate, welche von Salzen wiederholter Darstellungen erhalten wurden, endlich die Reinheit und stets gleiche Form der gut ausgebildeten Krystalle liessen keinen Zweifel über die Richtigkeit des

angeführten Äquivalenzenverhältnisses übrig. Bekanntlich bildet die Molybdänsäure mit Baryt ähnliche Salze von abnormer Zusammensetzung, welche *Svanberg* und *Struve* beschrieben haben.

Da das zweifach vanadinsaure Kali gerne einfach saures Salz beigemengt enthält und stets durch Wechselsersetzung mit diesem die hier angeführte Barytverbindung dargestellt worden war, so machte ich schliesslich den Versuch, eine Lösung von zweifach vanadinsaurem Natron, Chlorbaryum zu versetzen. Ausserdem wurde noch Essigsäure hinzugefügt. Die Lösung setzte durch freiwillige Verdunstung schöne Krystalle, ebenfalls von der Form und Zusammensetzung wie die oben beschriebenen ab.

0.513 Gramm verloren nämlich durch Erhitzen 0.103 Gramm = 20.00 Procent Wasser und gaben 0.204 Gramm schwefelsauren Baryt = 26.01 Procent Baryt.

Die Krystalle geben zerrieben ein gelbes Pulver von der Farbe des zweifach chromsauren Kalis. Sie werden beim Erhitzen erstlich ziegelroth, dann rostbraun, bei beginnender Glühhitze schmelzen sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen Masse von gleicher Farbe und lebhaftem Glanze erstarrt.

Eine Eigenschaft, welche den zweifach vanadinsauren Salzen und insbesondere dem hier beschriebenen zukommt ist, dass die schon einmal angeschossenen Krystalle ein viel bedeutenderes Volum Wasser zu ihrer neuerlichen Lösung bedürfen, als dies der Fall ist vor ihrer ersten Annscheidung. Da dieselben nur durch Wechselsersetzung darstellbar sind, so ist dies ein Beweis, dass die letztere nur successive und langsam vor sich geht.

Die Krystalle des Barytsalzes lösen sich so nur sehr wenig in Wasser. Übergiesst man sie mit Wasser von 20 his 25° C., so bleibt dasselbe auch nach mehreren Stunden ganz farblos. Erst nach langer Berührung mit den Krystallen und öfterem Umschütteln zeigt sich eine schwache gelbe Färbung. Ich übergoss eine Portion des Salzes mit Wasser und liess es drei Tage unter öfterem Umschütteln damit in Berührung. Von der so erhaltenen Lösung, welche eine Temperatur von 20° C. hatte, wurden 52.053 Gramm zur Trockne verdampft und der Rückstand gegläht. Es blieben 0.008 Gramm zurück. Es war also ein Theil wasserfreies Salz in 6505.6 Theilen Wasser gelöst worden. In heissem Wasser ist die Löslichkeit um ein Bedeutendes

höher. Wird das Salz aber mit siedendem Wasser behandelt, so findet theilweise Zersetzung Statt. Durch das Wasser wird den Krystallen zumeist einfach vanadinsaurer Baryt entzogen, denn der ungelöst gebliebene Rückstand ist an Baryt ärmer als das Salz im ursprünglichen Zustande.

0·444 Gramm von gepulverten und durch längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschenen Krystallen gaben 0·169 Gramm schwefelsauren Baryt = 24·97 Procent Baryt.

0·501 Gramm von Krystallen, welche mehrere Tage in Wasser gelegen hatten, gaben 0·188 Gramm schwefelsauren Baryt = 24·64 Procent Baryt.

#### Zweifach vanadinsaurer Strontian.

Versetzt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Alkalis mit einer Lösung von salzsaurem Strontian, so entsteht keine Fällung; die Verbindungen des Strontians mit der Vanadinsäure sind daher viel löslicher als jene mit Baryt. Zur Darstellung des Salzes wurde eine stark concentrirte, heisse Lösung von zweifach vanadinsaurem Natron mit Chlorstrontium versetzt. Nach dem Erkalten setzten sich rothe Krystalle ab, welche die Form des zweifach vanadinsauren Natrons zeigen. Sie sind an feuchter, wie trockener Luft unveränderlich.

#### Analyse.

Diese geschah genau in derselben Weise wie die des Barytsalzes, indem die Menge des Wassers durch Erhitzen aus dem Gewichtsverluste bestimmt, die Trennung der Vanadinsäure aber vom Strontian durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bewirkt wurde. Die hier angeführten analytischen Resultate beziehen sich auf den lufttrockenen Zustand des Salzes.

0·561 Gramm verloren 0·139 Gramm = 24·77 Procent Wasser.

0·507 „ „ 0·126 „ = 24·85 „ „

0·530 „ „ 0·132 „ = 24·90 „ „

0·608 „ „ 0·150 „ = 24·67 „ „

Der Gehalt an Wasser beträgt daher im Mittel 24·79 Procent.

0·561 Grm. gaben 0·160 Grm. schwefels. Strontian = 16·09 P. Strontian.

0·605 „ „ 0·183 „ „ „ = 17·05 „ „

0·530 „ „ 0·154 „ „ „ = 16·39 „ „

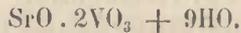
350 K. v. Hauer. Beiträge z. Charakteristik einiger Verb. d. Vanadinsäure.

Die Mittelzahl dieser drei Bestimmungen ist 16·51 Procent Strontian.

Die Zusammensetzung des Salzes in 100 Theilen ist demnach folgende:

24·79 Wasser,  
16·51 Strontian,  
58·70 Vanadinsäure.

Hieraus ergibt sich die Formel:



		Theorie		Versuch
1 Atom	SrO	51·8	16·29	16·51
2 „	VO <sub>3</sub>	185·2	58·23	58·70
9 „	H <sub>2</sub> O	81	25·47	24·79
SrO · 2VO <sub>3</sub> + 9HO		318·0	99·99	100·00.

Beim Erhitzen verhält sich die Verbindung genau so wie die des Baryts. Das Salz ist wohl viel löslicher wie das Barytsalz, bedarf aber doch ein bedeutendes Volum Wasser im Vergleiche mit jenem, in welchem es ursprünglich enthalten war. Bei längerer Behandlung der Krystalle mit kaltem oder heissem Wasser findet stets nach und nach eine Zersetzung Statt, indem ein gelber nicht mehr löslicher Rückstand bleibt.

Ausser dem hier angeführten Salze erhielt ich noch eine zweite Strontian-Verbindung in grossen Krystallen von ausgezeichneter Schönheit, welche einen höheren Wassergehalt ergaben, und auch sonst eine andere Zusammensetzung zu haben scheinen, doch muss die nähere Beschreibung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben, da die Menge derselben nicht hinreichte, eine genaue Analyse auszuführen.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1856

Band/Volume: [21](#)

Autor(en)/Author(s): Hauer Karl Ritter von

Artikel/Article: [Beiträge zur Charakteristik einiger Verbindungen der Vanadinsäure. 333-350](#)