

1911.

Prof. Dr. Kallbein
K. Oliva bei Danzig

Chloride, Bromide und Fluoride des Vanadins.

Von der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Herbert Lickfett**
aus Löbau (Westpr.)

Referent Prof. Dr. **Otto Ruff.**
Korreferent Prof. Dr. **Alfred Wohl.**

Tag der Promotion 16. Mai 1911.

Chloride, Bromide und Fluoride des Vanadins.

Von der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Herbert Lickfett**
aus Löbau (Westpr.)

Referent Prof. Dr. **Otto Ruff.**
Korreferent Prof. Dr. **Alfred Wohl.**

Tag der Promotion 16. Mai 1911.

II 26. 707 II 26707

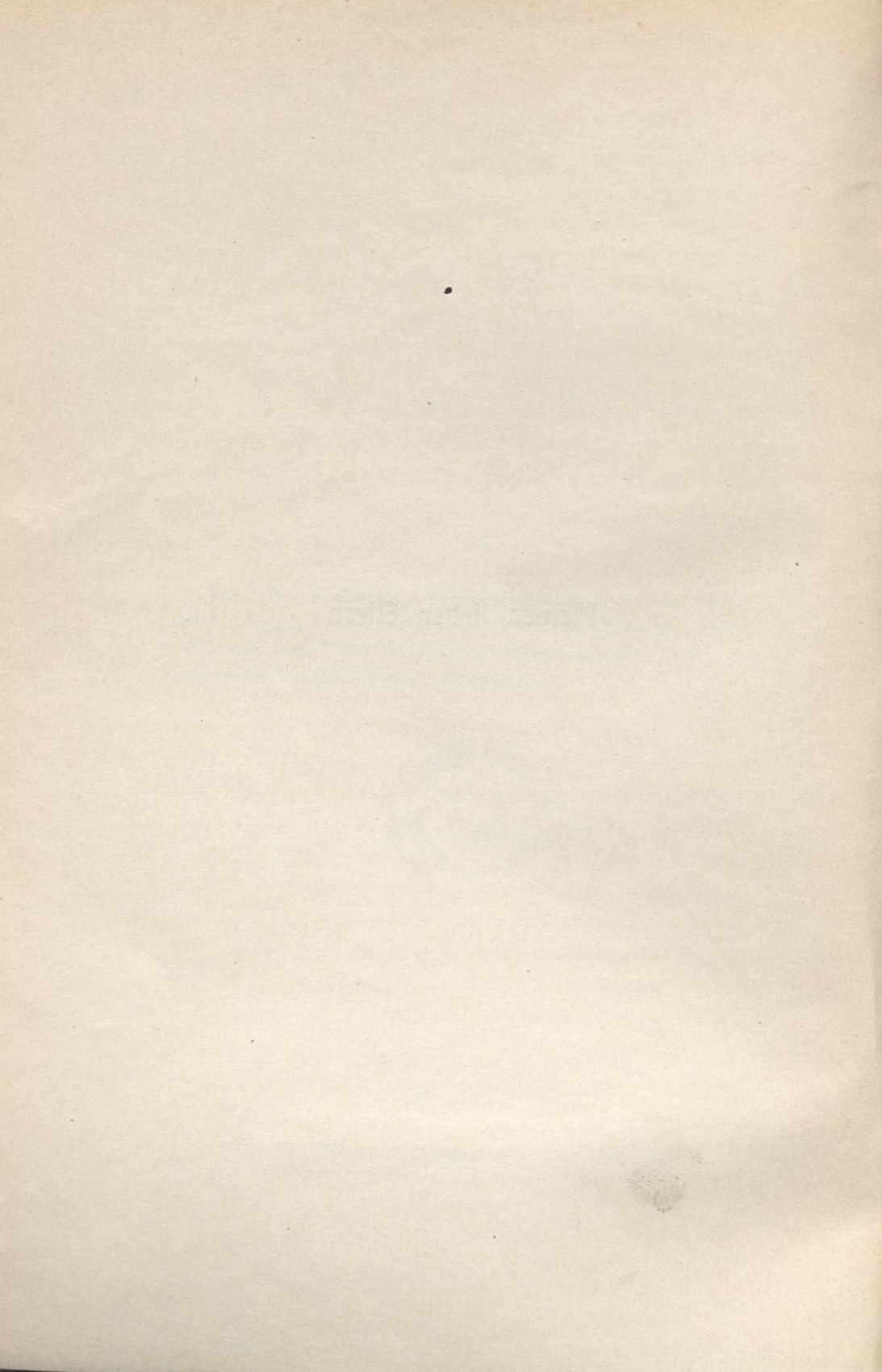
Teil I der vorliegenden Arbeit ist bereits am 13. Februar 1911 in Heft 4 Jahrgang 44 der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft unter dem Titel: Otto Ruff und Herbert Lickfett. Beitrag zur Kenntnis der Vanadinchloride, veröffentlicht.



3931/2/G/54

Emil Ebering, Berlin NW.7, Mittelstr. 39.

Meinen lieben Eltern



Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, die bis jetzt unbekannt wasserfreien Fluoride des Vanadins herzustellen und sie in ihren Eigenschaften und Beziehungen zueinander zu studieren.

Abgesehen von einzelnen Andeutungen¹, die das Auftreten wasserfreier Fluoride wahrscheinlich machen, finden sich in der Literatur keinerlei Angaben über irgendeine eindeutig festgelegte wasserfreie Verbindung des Vanadins mit Fluor. Die große Anzahl von Doppelfluoriden jedoch, die besonders von Petersen², Piccini und Giorgis³ untersucht sind, sowie das Vorhandensein der beständigen und gut charakterisierten Chloride des Vanadins ließen vermuten, daß die Fluoride stabile Verbindungsformen aufweisen würden und geeignete Versuche, sie darzustellen, erfolgreich sein müßten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Otto Ruff habe ich es daher unternommen, diese Verbindungen herzustellen und ihre Eigenschaften näher zu studieren.

1. Petersen, J. f. pr. Ch. 40 (1889) 44 f.

2. Emil Petersen, „Fluorverbindungen des Vanadins und seiner Analoga.“ Ber. 21 (1888) 3357 bis 3259; Ber. 23 (1890) Ref. 9; Ber. 24 (1901) 1307.

3. Piccini und Giorgis, „Alcuni nuovi composti fluorurati del vanadio. Atti R. Accad. Lincei 287 (1890) Racti 6 II 130 bis 132.

Der zuerst von Moissan⁴ eingeschlagene Weg, Fluoride durch direkte Einwirkung von elementarem Fluor auf Metalle zu erhalten, konnte aus Mangel an einem sauerstofffreien Vanadinmetall nicht zum Ziel führen. Ich versuchte deshalb die Fluoride aus den Chloriden und Bromiden durch Umsetzen mit wasserfreier Flußsäure herzustellen. Zu diesem Zweck war zunächst ein sorgfältiges Studium der Chlor- und Bromverbindungen, ihrer Darstellungsmethoden und Eigenschaften notwendig, da nur eine genaue Kenntnis dieser Verbindungen den Weg für die Darstellung der Fluoride eröffnen konnte.

Ueber die Ergebnisse dieser Versuche berichte ich in nachstehender Arbeit:

Teil I umfaßt die Darstellungsmethoden für die Chloride und ihre Beziehungen zueinander.

Teil II betrifft eine neue Darstellungsmethode des Vanadin-oxydibromids eines neuen Vanadinoxymbromids und des Vanadintribromids. — Im

Teil III ist die Methode für die Gewinnung der bisher unbekanntenen Vanadinfluoride ausgearbeitet. Er enthält die Darstellungsmethode für Vanadintrifluorid, Vanadintetrafluorid, Vanadinoxydifluorid, Vanadinoxyltrifluorid und Vanadinpentafluorid, sowie die wichtigsten physikalischen und chemischen Daten dieser Verbindungen.

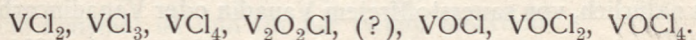
4. Moissan, Das Fluor.

I. Teil.

Chloride des Vanadins.

A. Allgemeines.

Es sind nur wenige Elemente, die ähnlich vielfachen und leichten Wechsel ihrer Valenz aufweisen wie das Vanadin in seinen Halogenverbindungen. Es tritt in diesen 5-, 4-, 3- und 2-wertig auf, und unter bestimmten Bedingungen können selbst bei ein und derselben Operation Verbindungsformen aller 4 Valenzstufen beobachtet werden. Natürlich zeigt das Verhalten der Vanadinhalogenide infolgedessen mancherlei Besonderheiten, und ihr Studium bringt mancherlei Schwierigkeiten. Man kennt bis jetzt folgende Vanadinchloride¹:



Am leichtesten ist die Darstellung des letztgenannten, des Vanadinoxytrichlorids VOCl_3 . Man erhielt es bisher durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Vanadintrioxyd (V_2O_3) und Kohle² oder über Vanadintrioxyd allein³ oder durch Ueberleiten von Chlor und

1. Gmelin-Kraut, Hdb. 1910.

2. Berzelius, Lehrbuch IV 728.

3. Safarik, A. 1C9, 84; Roscoe, A. Suppl. 6, 77 (1868).

4. Matignon, C. r. 138, 631.

Schwefelchlorür⁴ oder von Salzsäuredämpfen über Vanadin-pentoxyd⁵; dieses letztere ist das zurzeit billigste Ausgangsmaterial für die Vanadinverbindungen. Ich konnte feststellen, daß das Vanadintrichlorid sich auch schon durch Ueberleiten von Chlor über Vanadinpentoxyd allein bei dunkler Rotglut unter Entwicklung von Sauerstoff quantitativ und sehr rein erhalten läßt, und daß die Darstellung dieses Präparates aus Vanadinpentoxyd fast ohne jedes Erhitzen dann erreichbar ist, wenn man einfach ein Gemisch von Schwefel und Vanadinpentoxyd der Chlorierung unterwirft. Eine dritte Darstellungsweise ergab sich aus der Beobachtung, daß Vanadintrichlorid durch Erhitzen im Sauerstoffstrom quantitativ in Vanadinoxytrichlorid umgewandelt werden kann.

Die Schwierigkeiten, denen man bei der Darstellung von reinem vanadinoxychloridfreiem Vanadintetrachlorid (VCl_4) begegnet, solange man nicht von sauerstofffreiem Vanadin oder Vanadinsilicid⁶, -nitrid⁷, oder -carbid ausgehen kann, habe ich dadurch überwunden, daß ich es durch Chlorieren von Vanadintrichlorid gewann. Viel einfacher ist es natürlich, von sauerstofffreiem Vanadin oder Vanadincarbid auszugehen und dieses durch einfaches Erhitzen im Chlorstrome in Vanadintetrachlorid überzuführen.

Das Vanadintrichlorid (VCl_3) erhält man aus dem am leichtesten zugänglichen Vanadinoxytrichlorid oder aus dem Vanadintetrachlorid oder aus einem Gemisch beider, durch Kochen dieser Verbindungen mit Schwefel am Rückflußkühler und Abdestillieren des überflüssigen Schwefels vom ge-

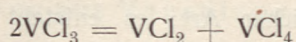
5. Ephraim, Z. a. Ch. 35, 66.

6. Moissan und Holt, C. r. 135, 493 (1902).

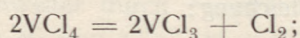
7. Roscoe, A. Suppl. 7, 70.

bildeten Trichlorid im Stickstoffstrome. Dies Verfahren führt rascher und bequemer zum Ziel als die bisher bekannten⁸.

Das Vanadintrichlorid zerfällt beim Erhitzen auf dunkle Rotglut im Stickstoffstrome in Vanadintetrachlorid, das abdestilliert, und Vanadindichlorid (VCl_2)⁹, das zurückbleibt; es ist dies ein überaus einfaches Verfahren zur Darstellung des Dichlorids. Die Menge des Vanadintetrachlorids, das hierbei nach der Gleichung



entsteht, ist für jede Temperatur durch den Partialdruck des Chlors in der Gasphase bestimmt; denn gleichzeitig mit der obenerwähnten Reaktion findet die zweite statt:



es ergibt sich dies aus der Ueberlegung, daß für die erste Reaktion die Beziehung gilt:

$$\frac{(VCl_4)}{(VCl_3)} = k_1$$

da der Dampfdruck des VCl_2 in Gegenwart der festen Substanz konstant ist und für die zweite Reaktion

$$\frac{(VCl_3)^2 \cdot (Cl_2)}{(VCl_4)^2} = k_2$$

Da beide Gleichungen im Gleichgewicht gleichzeitig gelten, so erlangt man durch Multiplikation beider miteinander

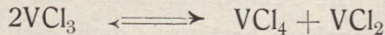
$$\frac{(Cl_2)}{(VCl_4)} = k_1 \cdot k_2$$

8. Roscoe, A. Suppl. 7, 77; Halberstadt, B. 15, 1619 (1882).

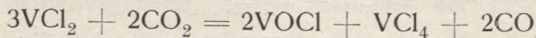
9. Dasselbe wurde bisher nach Roscoe, A. Suppl. 7, 79, durch Erhitzen von VC_{14} im Wasserstoffstrome gewonnen.

d. h. die Menge des beim Erhitzen von Vanadintrichlorid entstehenden Vanadintetrachlorids ist lediglich durch den Chlor-Partialdruck über dem Vanadintrichlorid bestimmt. Es ist dementsprechend ein Leichtes, das Vanadintrichlorid durch Erhitzen im sauerstofffreien Chlorstrom restlos in das Tetrachlorid überzuführen.

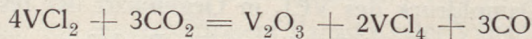
Erhitzt man das Vanadintrichlorid statt im Stickstoffstrom im Kohlensäurestrom auf dunkle Rotglut, so sind die Erscheinungen ähnlicher Art; es entsteht zunächst grünes Vanadinchlorid nach der Gleichung:



Erhitzt man aber stärker auf Rotglut, so wird die Kohlensäure nach der Gleichung:



durch das gebildete Vanadindichlorid reduziert, und es entstehen Vanadinoxychlorid VOCl und Kohlenoxyd; bei noch stärkerem Erhitzen im Kohlensäurestrom geht diese Reaktion weiter entsprechend der Gleichung



und es hinterbleibt schließlich reines V_2O_3 ; auch diese Reaktion habe ich durch eine quantitative Untersuchung nach Möglichkeit festgelegt.

Es zeigt sich also, daß zur Reduktion von Vanadintrichlorid zu Vanadindichlorid das bisher geübte Erhitzen im Wasserstoffstrom überhaupt nicht nötig ist, und es ergibt sich aus den angeführten Beobachtungen ein glatter Weg zur Darstellung von Vanadinoxychlorid, VOCl ; man erhitzt Vanadindichlorid im Kohlensäurestrom auf Rotglut.

B. Experimentelles.

1. Darstellung von Vanadinoxytrichlorid (VOCl_3).

a) Darstellung aus Vanadinpentoxyd und Chlor.

Erhitzt man reines Vanadinpentoxyd im Chlorstrom, so erhält man reines Vanadinoxytrichlorid. Das Vanadinpentoxyd wird entweder durch zweistündiges Rösten von Ammoniumvanadat (technisch) im Muffelofen bei ständigem Rühren oder nach Matignon¹⁰ durch einfaches Erhitzen von Ammoniumvanadat in einer weiten Porzellanschale auf dem Sandbad an der Luft bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion erhalten.

Das käufliche Chlor reinigt man, indem man es vor Verwendung erst in einer durch Kohlensäure-Alkohol gekühlten Glasvorlage kondensiert; die Vorlage ist mit zwei Glashähnen versehen und einerseits durch die Trockenapparate (Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd) an die Chlorbombe, andererseits durch einen Blasenähler mit etwas Schwefelsäure an das das Vanadinpentoxyd in einem Porzellanschiffchen enthaltende Rohr aus schwer schmelzbarem Glas angeschlossen. Das Rohr liegt in einem Verbrennungsofen; sein Ende ist ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und reicht in eine mit Eis gekühlte Vorlage, die durch ein Trockenrohr vor eindringender Feuchtigkeit geschützt ist.

Sobald genügend Chlor in der Vorlage kondensiert ist, schließt man den zur Chlorbombe führenden Hahn, zieht sie dann etwas aus der Kältemischung, bis der Chlorstrom langsam einsetzt und reguliert den letzteren vermittels des zweiten Glashahnes der Vorlage. Nun erhitzt man das Vanadin-pentoxyd auf 600—700°, vermeidet aber die Temperatur über 800° steigen zu lassen, da sonst das V_2O_5 schmilzt und nur schwer mit Chlor reagiert. Man beobachtet alsbald die Bildung von Vanadinoxytrichlorid; es sammelt sich als zitronengelbe Flüssigkeit in der Vorlage. Die Ausbeute ist quantitativ. Diese Methode ist zur Darstellung kleiner Mengen vollkommen reinen Vanadinoxytrichlorids sehr geeignet, größere Mengen stellt man bequemer und schneller nach der Methode 3 (s. u.) her.

Vanadin und Chlor wurden beim $VOCl_3$ und VCl_4 stets getrennt bestimmt.

Vanadin: Die Substanz wurde unter Wasser im verschlossenen Kolben gelöst, mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, mit Schwefeldioxyd reduziert und nach dem Fortkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds im Kohlensäurestrom und Zusatz von 20 ccm Mangansulfat mit $n/_{10}$ Kaliumpermanganat titriert.

Chlor: Die Substanz wurde im geschlossenen Kölbchen in Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd gelöst; die Lösung wurde bis zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxydüberschusses erhitzt, dann nach 2 Stunden mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und mit Silbernitrat gefällt.

0,2314 g Subst. verbrauchten 13,2 ccm $KMnO_4$ (F = 1,004).

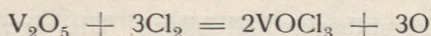
0,1414 g Subst.: 0,3510 g AgCl.

Für VOCl_3 :

Ber.: V 29,44; Cl 61,34.

Gef.: V 29,25; Cl 61,41.

Zur quantitativen Untersuchung der Reaktion:



wurde dieselbe Apparatur benutzt wie bei dem vorhergehenden Versuche, nur wurde hinter die gut gekühlte Vorlage ein Eudiometer, gefüllt mit 20 proz. Natronlauge geschaltet, um die Menge des bei der Reaktion entstehenden Sauerstoffs zu messen. Vor Beginn des Versuchs wurde die Luft im Apparat vollkommen durch Kohlendioxyd vertrieben; letzteres wurde durch ein T-Rohr eingeleitet, das hinter dem Chlorkondensationsgefäß in die Apparatur eingefügt war, dann ein langsamer Chlorstrom von ca. 30 Blasen in der Minute über das auf 600 bis 700^o erhitzte Vanadinpentoxyd geleitet. Nach 10 Minuten erschien Sauerstoff im Eudiometerrohr. Im Verlauf einer Stunde war alles Vanadinpentoxyd in Vanadintrichlorid übergegangen.

0,7387 g V_2O_5 ergaben 144 ccm O_2 ($t = 21^\circ$, $B = 775 - b$; $b = 13,5$ mm = Tension der 20 proz. NaOH bei 21^o) entsprechend 135,3 ccm norm. Theorie 134,3 ccm.

Ausbeute an VOCl_3 : 1,386 g statt 1,407 theor.

b) Darstellung von Vanadinoxytrichlorid aus Vanadinpentoxyd, Schwefel und Chlor.

Statt nach der Methode von Matignon und Bourion (l. c.) ein Gemisch von Chlor und Schwefelchlorür über

Vanadinpentoxyd zu leiten, erwies es sich als vorteilhafter, das Chlor einfach auf ein Gemenge von Vanadinpentoxyd und Schwefel einwirken zu lassen. Man erhält dabei ebenso wie Matignon und Bourion ein flüssiges Gemisch von VOCl_3 , VCl_4 , SCl_2 und S_2Cl_2 , in welchen je nach der Temperatur, bei der man arbeitet, Vanadinoxytrichlorid oder Vanadintetrachlorid den Hauptbestandteil bildet. Die Trennung dieser Stoffe durch fraktionierte Destillation gelang aber nicht in einem für meine Zwecke befriedigenden Umfange; ich gab daher diese Versuche auf; aber die Leichtigkeit, mit der sich dieses Gemisch auf reines Vanadintrichlorid verarbeiten läßt, macht es zu einem wichtigen Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem Vanadintrichlorid (s. u.).

Zur Darstellung des Vanadinchlorid-Chlorschwefelgemisches bedient man sich derselben Apparatur, wie sie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde; in das Rohr kommen 2 Porzellanschiffchen, das eine wird mit einem innigen Gemisch von 12 g Vanadinpentoxyd und 6 g reinem fein gepulverten Schwefel beschickt; ihm wird ein zweites mit 2 g Schwefel vorgelegt. Nachdem die Luft aus dem Rohr durch Kohlendioxyd vertrieben ist, leitet man einen kräftigen Chlorstrom hindurch. Die Reaktion beginnt sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung; der Inhalt des Schiffchens wird teilweise flüssig. Nach 20 Minuten erhitzt man langsam, bis alle Flüssigkeit aus dem Schiffchen und dem Rohr in die Vorlage destilliert ist; dann erhöht man noch für kurze Zeit die Temperatur auf 700° , um auch die letzten Reste von Vanadinoxyden im Schiffchen in VOCl_3 resp. VCl_4 überzuführen. Nach 40 Minuten ist die Reaktion beendet. In der Vorlage finden sich dann ca. 28 g einer dunkelbraunen,

schweren Flüssigkeit, die, wie schon oben bemerkt, VOCl_3 , VCl_4 , S_2Cl_2 und SCl_2 enthält.

Die einzelnen Phasen dieser Chlorierung sind etwa folgende: Unter starker Wärmeentwicklung bildet sich zunächst Chlorschwefel ($\text{S}_2 + \text{Cl}_2 = \text{S}_2\text{Cl}_2$). Die Temperaturerhöhung veranlaßt eine Reduktion des Vanadinpentoxyds durch den im Chlorschwefel gelösten Schwefel zu Vanadintetroxyd unter SO_2 -Entwicklung ($2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{S} = 2\text{V}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2$). Das Chlor bildet mit dem Vanadintetroxyd ein braunes Additionsprodukt, das man in diesem Stadium stets an der Oberfläche des Schiffcheninhaltes beobachtet ($\text{V}_2\text{O}_4 + \text{Cl}_2 = 2\text{VO}_2\text{Cl}$).

Beim Erhitzen bis zum Absieden des Chlorschwefels zerfällt dieses Additionsprodukt; das Chlor, der gebildete Chlorschwefel und Schwefel reagieren mit dem Zerfallprodukt weiter, hauptsächlich Vanadinoxytrichlorid und Schwefeldioxyd, bei größeren Schwefelmengen oder stärkerem Erhitzen aber auch Vanadintetrachlorid bildend ($2\text{VO}_2\text{Cl} + \text{SCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{VOCl}_3 + \text{SO}_2$ und $2\text{VOCl}_3 + \text{SCl}_2 = 2\text{VCl}_4 + \text{SO}_2$).

Die letzterwähnten Reaktionen führen dabei sichtlich über verschiedene noch unbekannte Zwischenprodukte. Enthält das Ausgangsmaterial ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{S}$) weniger Schwefel als angegeben, so bleibt Vanadinpentoxyd als Rückstand im Schiffchen und kann nur durch längeres starkes Erhitzen in Vanadinoxytrichlorid übergeführt werden. Am günstigsten für den Verlauf der Reaktion zeigte sich das Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{S}$ wie 2 : 1; jedoch kann ein Ueberschuß an Schwefel im vorderen Teil des mit der Reaktionsmischung beschickten Schiffchens vorzubeugen, wurde das zweite mit

reinem Schwefel beschickte Schiffchen vorgelegt. Geht man von Vanadinpentoxyd aus, das aus technischem Ammoniumvanadat gewonnen ist, so bleibt bei der Chlorierung stets ein weißer, flockiger Rückstand in dem Schiffchen (0,4 bis 0,5%) zurück, der aus Kieselsäure und Tonerde besteht und auf Verunreinigungen des Vanadats zurückzuführen ist.

Gelegentlich der Ausarbeitung des im Vorstehenden beschriebenen Chlorierungsverfahrens verfolgte ich auch die

Einwirkung von Schwefel auf Vanadin- pentoxyd

etwas genauer, da sie bei den Chlorierungen eine große Rolle spielen.

Nach Ditte¹¹ entsteht beim Erhitzen von Ammoniumvanadat mit Schwefel oder Ammoniumoxalat Vanadintrioxyd (V_2O_3); es war also wahrscheinlich, daß auch beim Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Schwefel Vanadintrioxyd entstehen würde. Es ergab sich Folgendes:

Erhitzt man im Porzellantiegel, bedeckt mit einer Asbestplatte, durch welche ein Ableitungsrohr für Schwefeldioxyd geführt ist, 3 bis 4 Stunden auf dem Finkner-Turm Vanadinpentoxyd mit einem Ueberschuß an Schwefel auf ca. 300° und destilliert den überschüssigen Schwefel im Kohlendioxydstrome ab, so erhält man ein blauschwarzes Produkt der ungefähren Zusammensetzung von V_2O_4 .

0,2320 g Subst. ergaben 0,2558 g V_2O_5 , entsprechend 61,83% V (V_2O_4 theor. 61,48% V).

10. C. B. 1905, II 1160.

11. Compt. Rend. 101, 1487 bis 1490.

0,1844 g Subst. ergaben 0,2045 g V_2O_5 , entsprechend 62,2 % V.

Erhitzt man das Vanadinpentoxyd im Schwefeldampf (448°) und destilliert dann nach 3 bzw. 24 Stunden den überschüssigen Schwefel ab, so hinterbleibt ein graues sehr hartes Produkt, das 65–66 % bzw. nach 24 Stunden bis zu 68,08 % Vanadin enthält, schließlich also aus reinem V_2O_3 besteht.

Nach 3 Stunden:

0,2025 g Subst. verbrauchten 26,85 ccm $KMnO_4$ (lg F = 0,98338), entsprechend 65,17 % V.

0,2000 g Subst. verbrauchten 27,02 ccm $KMnO_4$ (lg F = 0,98338), entsprechend 66,4 % V.

Nach 24 Stunden:

0,1629 g Subst. verbrauchten 21,45 ccm $KMnO_4$ (F = 1,004), entsprechend 67,50 % V (theor. $V_2O_3 = 68,03$).

Je nach der Temperatur und Zeit des Erhitzens erhält man Oxydgemische, deren Zusammensetzung zwischen V_2O_5 und V_2O_3 liegt, und die als Zwischenstufen bei der Reduktion von Vanadinpentoxyd durch Schwefel zu Vanadintrioxyd anzusehen sind — vielleicht ähnliche Mischoxyde, wie sie Ditte¹² aus $(NH_4)VO_3$ durch Erhitzen mit Arsen oder Schwefeldioxyd als blauschwarze Kristalle der Zusammensetzung $V_2O_4 \cdot V_2O_3$, oder wie sie Rammelsberg¹³ als schwarzen Rückstand $V_2O_5 \cdot V_2O_4$ beim Erhitzen von vanadintrioxydhaltigem Vanadinpentoxyd mit Lithiumkarbonat erhalten hat¹⁴.

12. C. r. 101, 1487 bis 1490.

13. J. 1883, 415 bis 417.

14. Ditte, J. 1885 560.

c) Darstellung von Vanadinoxytrichlorid aus Vanadintrichlorid und Sauerstoff.

Die einfachste und bequemste Methode, um Vanadinoxytrichlorid rein darzustellen, ist folgende:

Man erhitzt Vanadintrichlorid im Porzellanschiffchen im Glasrohr auf ca. 500 bis 600^o, während man einen langsamen Strom von trockenem Sauerstoff darüberleitet. In der mit Eis gekühlten und mit einem Trockenrohr versehenen Vorlage sammelt sich das zitronengelbe Vanadintrichlorid. Im Schiffchen hinterbleibt, wenn die Temperatur nicht zu hoch und der Sauerstoffstrom nicht zu stark waren, kein Rückstand. Man beginnt mit dem Erhitzen zweckmäßig an der Austrittsstelle des Sauerstoffs und geht dann allmählich dem Sauerstoffstrom entgegen; so vermeidet man leicht eine Zersetzung oder Sublimation des Vanadintrichlorids. Das Destillat wurde mit Marckwaldschem Siedeaufsatz destilliert; es ging restlos bei 127^o (B=752) über. Ausbeute quantitativ.

0,3120 g Subst. verbrauchten 17,8 ccm KMnO_4 (F = 1,004).

0,2112 g Subst.: 0,5245 g AgCl .

Für VOCl_3 :

Ber.: V 29,44; Cl 61,34.

Gef.: V 29,25; Cl 61,44.

2. Darstellung von Vanadintetrachlorid (VOCl_4).

a) Vanadintetrachlorid aus Vanadinkarbid und Chlor.

Einfach und bequem ist die Darstellung von VCl_4 aus sauerstofffreiem Vanadinkarbid, wie man es durch Zusammenschmelzen von Vanadintrioxyd und Kohle im elektrischen Ofen¹⁵ erhalten kann. Das Vanadinkarbid für die folgenden Versuche wurde mir in liebenswürdigster Weise von Herrn cand. chem. Martin zur Verfügung gestellt.

3 g Vanadinkarbid werden im Porzellanschiffchen im Glasrohr der Chlorierung unterworfen. Die Luft muß vor Beginn der Operation vollkommen durch Kohlendioxyd aus der Apparatur vertrieben sein, damit kein VOCl_3 neben VCl_4 entsteht. Ist das Material staubfein gepulvert, so tritt die Reaktion unter lebhaftem Erglühen von selbst ein. Zum Schluß erwärmt man die zurückbleibende Kohle etwas und läßt dann im Chlorstrom erkalten. In der mit Eis gekühlten Vorlage sammelt sich das reine, tiefbraune Vanadintetrachlorid (Kohlenstofftetrachlorid ließ sich in demselben nicht nachweisen).

0,1829 g Subst. verbrauchten 9,37 ccm KMnO_4 ($F = 1,004$).

0,2020 g Subst. : 0,5986 g AgCl .

Für VCl_4 :

Ber. : V 26,47; Cl 73,53.

Gef. : V 26,26; Cl 73,31.

15. Näheres darüber s. Ruff und Martin in deren demnächst erscheinender Arbeit.

b) Vanadintetrachlorid aus Vanadintrichlorid
und Chlor.

Vanadintrichlorid geht im Chlorstrom bei 600° quantitativ in Vanadintetrachlorid über, das einer weiteren Reinigung nicht mehr bedarf. Vanadintrichlorid wird im Porzellanschiffchen im Jenarohr mit gut gekühlter und getrockneter Vorlage im Chlorstrom auf 600° erhitzt. Die Reinigung des Chlors geschieht wie unter I. 1 beschrieben. Die Luft muß vor dem Anstellen des Chlorstroms aus der Apparatur durch Kohlendioxyd vertrieben sein. Es destilliert reines Vanadintetrachlorid in die Vorlage. Im Schiffchen hinterbleibt kein Rückstand. Man erhitzt auch hier zuerst das äußerste Ende des Rohres und geht dann langsam mit der Flamme dem Chlorstrom entgegen. Auf vollkommene Trockenheit, sowie Abwesenheit von Sauerstoff im Chlor ist peinlich zu achten, da sonst sofort Vanadinoxytrichlorid entsteht. Ausbeute quantitativ.

0,2518 g Subst. verbrauchten 12,87 ccm KMnO_4 (F = 1,004).

0,2312 g Subst.: 0,6860 g AgCl.

Für VCl_4 :

Ber.: V 26,47; Cl 73,53.

Gef.: V 26,20; Cl 73,40.

Den bis jetzt für das Vanadintetrachlorid festgelegten physikalischen Daten ist kaum wesentlich Neues hinzuzufügen. Bezüglich der Destillation zeigte sich, daß das Vanadintetrachlorid bei Verwendung eines Marckwaldschen Siedeaufsatzes unter teilweiser Zersetzung bei $153,7^{\circ}$ (B = 768 Millimeter) überging. Im Kolben blieben 10% Vanadintrichlorid.

Eine Untersuchung über sein Verhalten anderen wasserfreien anorganischen Chloriden gegenüber ergab folgendes Resultat:

Vanadintetrachlorid wurde in einem kleinen Calorimeter mit JCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 in SO_2Cl_2 in molekularen Mengen gemischt; dann wurde die eventuell auftretende Temperaturerhöhung oder Erniedrigung gemessen.

Das Chlorjodgemisch ergab eine Temperaturänderung, und zwar eine Erhöhung um ca. 3° ; es wurde nach zwei Stunden fest.

3. Darstellung von Vanadintrichlorid (VOCl_3).

Nach Roscoe (l. c.) erhält man Vanadintrichlorid, wenn man Vanadintetrachlorid zum Sieden erhitzt, abdestilliert und die im Destillationsgefäß bleibenden Kristalle von Vanadintrichlorid bei 160° im Kohlensäurestrom trocknet. Die genaue Untersuchung dieser Methode zeigte, daß sie schlechte Ausbeuten liefert; im günstigsten Falle waren es ca. 20%. Selbst durch sechsstündiges Kochen des Vanadintetrachlorids im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom am Rückflußkühler ließ sich diese Ausbeute nur auf ca. 25 bis 28% erhöhen. Erst tagelanges, sorgfältiges Erhitzen ohne Sauerstoffzutritt konnte ein befriedigendes Ergebnis liefern.

Auch die Reduktion von Vanadintetrachlorid im Wasserstoffstrom nach Roscoe ist keine empfehlenswerte Methode zur Gewinnung des Trichlorids, da es sich stets, auch bei sorgfältigster Innehaltung der Temperatur, mit Vanadintrichlorid und anderen Reduktionsprodukten des Vanadintetrachlorids abscheidet.

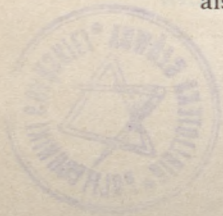


Das Halberstadtsche Verfahren (l. c.) zur Gewinnung von Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid und Chlor ist von den bisher bekannten das beste. Man erhält ein Gemenge von VCl_3 , VCl_4 , S_2Cl_2 , SCl_2 ; der größte Teil des Vanadintrichlorids setzt sich im Innern des Rohres ab. Versucht man das Vanadintrichlorid und Vanadintetrachlorid im Destillat von dem Chlorschwefel durch fraktionierte Destillation im Kohlensäurestrom zu trennen, so geht mit dem Chlorschwefel stets Vanadintetrachlorid über und man erhält nach diesem Verfahren höchstens ca. 80 % der Theorie an Vanadintrichlorid.

Da die Menge des sich bildenden unerwünschten Vanadintetrachlorids nur von dem Chlorpartialdruck über dem Vanadintrichlorid abhängt, so konnte man hoffen bei Verwendung gelinderer Chlorierungsmittel wie SCl_2 , S_2Cl_2 , die durch einen Salzsäurestrom über das Vanadintrisulfid geführt wurden, weniger Vanadintetrachlorid zu erhalten; aber ohne Erfolg. Immerhin machte ich gelegentlich dieser Versuche die Beobachtung, daß sich sowohl VCl_4 , als auch $VOCl_3$ durch Schwefel schon bei ihrer Siedetemperatur zu VCl_3 reduzieren lassen und arbeitete daraufhin die folgenden Verfahren zur Darstellung von Vanadintrichlorid aus.

a) Darstellung von Vanadintrichlorid aus Vanadintetrachlorid und Schwefel.

In einem Kolben, in dessen Hals zwei Schliche passen, von denen der eine einen Kühler, der andere ein Gaszuleitungsrohr trägt, wird Vanadintetrachlorid mit der doppelten Menge fein gepulvertem reinen Schwefel als der Gleichung: $2VCl_4 + S_2 = 2VCl_3 + S_2Cl_2$ ent-



spricht zusammengegeben und dann der Schliff mit dem Kühlrohr aufgesetzt. Bei 30 bis 40° tritt eine lebhafte Reaktion unter starker Wärmeentwicklung auf, die das Tetrachlorid zum Sieden bringt. Das Gemenge wird nun in einem Schwefelsäurebad bei einer Außentemperatur von 145° ca. 50 Minuten am Rückflußkühler gekocht, bis die destillierende Flüssigkeit hellgelb geworden ist (der Kühler ist hierbei mit einem guten Trockenrohr zu versehen). Das Vanadintrichlorid hat sich dann als violette feste Kruste am Boden des Kolbens abgeschieden. Nun wird der Kühler abgenommen, der zweite Schliff in den Hals des Kolbens gesetzt und das gebildete Schwefelchlorür bei 136° destilliert. Die letzten Spuren davon werden durch Zuleiten eines Kohlensäurestromes und Erhitzen auf 200° vertrieben. Der Rückstand im Kolben, bestehend aus Vanadintrichlorid und Schwefel, wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit in tiefem Mörser oder weitem Glasrohr zerkleinert, in ein Porzellanschiffchen gefüllt und in einem Glasrohr im langsamen Kohlensäurestrom bei höchstens 440° vom überschüssigen Schwefel befreit. Sicherer ist es — der leichten Bildung von Vanadindichlorid wegen — die Destillation des Schwefels bei 380—420° vorzunehmen, wenn sie auch etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt. Man läßt nach ca. 6 Stunden im Kohlensäurestrom erkalten, prüft das im Schiffchen zurückgebliebene Vanadintrichlorid auf Schwefel, indem man eine Probe mit Salzsäure und Bromwasser kocht und mit Bariumchloridlösung versetzt. Ist kein Schwefel mehr nachzuweisen, so füllt man das Vanadintrichlorid unter Feuchtigkeitsabschluß in ein Röhrchen und schmilzt es ein; andernfalls wiederholt man die Destillation im Kohlensäurestrom.

Bei quantitativer Durchführung dieses Verfahrens an einer kleineren Menge wurden folgende Zahlen erhalten.

6,7 g VCl_4 wurden mit 2,7 g Schwefel 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Bei der Destillation gingen 2,30 g S_2Cl_2 (theor. 2,346 g) über.

| | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Rückstand im Kolben ($VCl_3 + S$) | 6,72 g |
| Abdestillierter Schwefel | 1,50 g |
| Verbrauchter Schwefel | 2,70—1,50 = 1,2 g (theor. 1,114 g) |

| | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| Reines VCl_3 | 5,22 g (5,22 g) |
| 0,2820 g Subst. verbrauchten | 18,2 ccm $KMnO_4$ (lg. F = 0,98928). |

0,1955 g Subst.: 0,5346 g $AgCl$.

Für VCl_3 :

Ber.: V 32,43; Cl 67,57.

Gef.: V 32,15; Cl 67,65.

Nicht ganz so leicht wie diese Reduktion des Vanadintetrachlorids gelingt diejenige des Vanadinoxytrichlorids ($VOCl_3$) durch Schwefel.

b) Darstellung des Vanadintrichlorids aus Vanadinoxytrichlorid und Schwefel.

Man versetzt das $VOCl_3$ in dem vorhergehend beschriebenen Kolben genau wie bei der Reduktion des VCl_4 zu VCl_3 mit der doppelt so großen Menge Schwefel als der Gleichung: $2VOCl_3 + S = 2VCl_3 + SO_2$ entspricht, kocht nun aber 12 Stunden am Rückflußkühler. Es entweicht Schwefeldioxyd, dessen letzte Reste durch einen Kohlen säurestrom aus dem Kolben verdrängt werden, und es hinterbleibt dann ein fester Rückstand, bestehend aus Vanadin-

trichlorid und Schwefel, der wieder wie vorher durch Destillation im Kohlensäurestrom von dem überschüssigen Schwefel befreit wird.

Die quantitative Durchführung des Verfahrens ergab folgende Zahlen: 9,2 g VOCl_3 wurden 12 Stunden mit 1,73 g S (theor. 0,8506 g) gekocht. Das entweichende Schwefeldioxyd wurde in einem gewogenen Kaliapparat aufgefangen. Rückstand im Kolben = $\text{VCl}_3 + \text{S}$ 8,92 g
 Abdestillierter Schwefel 0,82 „
 Reines VCl_3 8,10 „ (theor. 8,351 g)
 Aufgefangenes SO_2 1,707 g (theor. 1,699 g)
 0,4491 g Subst. verbrauchten 29,15 ccm KMnO_4 (lg F = 0,98928).

Für VCl_3 :

Ber.: V 32,43; Cl 67,57.

Gef.: V 32,34; Cl 67,40.

An Stelle von Schwefel läßt sich als Reduktionsmittel auch Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , verwenden, indem man VOCl_3 mit S_2Cl_2 am Rückflußkühler kocht; es bilden sich hierbei Schwefeldioxyd und Schwefeldichlorid; doch erfordert diese Reduktion sehr viel längere Zeit: Bei 12 g VOCl_3 war eine vollständige Reduktion erst nach 24 Stunden eingetreten. Die nach Möglichkeit quantitative Untersuchung dieser Reaktion ergab folgendes Resultat:

6,9 g VOCl_3 wurden mit 8 g S_2Cl_2 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht; das nach der Gleichung $2\text{VOCl}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2 = 2\text{VCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{SCl}_2$ entstehende SO_2 wurde zusammen mit den mitgerissenen SCl_2 -Dämpfen in einem gewogenen Kaliapparat aufgefangen. Gewichtszunahme des Kaliapparates = 1,950 g.

Das darin enthaltene Cl aus SCl_2 wurde als AgCl bestimmt und ergab 1,9602 AgCl entsprechend 0,7042 SCl_2 ; hieraus berechnete sich die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds zu $1,950 - 0,7042 = 1,2458 \text{ g SO}_2$ (theor. 1,274 g).

Ausbeute an VCl_3 6,192 g statt theor. 6,264 g.

Nach diesen Erfahrungen konnte auch die Weiterverarbeitung der so bequem zu erhaltenden Mischungen von Vanadintetrachlorid mit Vanadinoxytrichlorid und Chlorschwefel (s. I 2) auf Vanadintrichlorid keine Schwierigkeiten mehr machen.

c) Darstellung von Vanadintrichlorid aus den unter I 2 erhaltenen Reaktionsprodukten.

Die bei der Chlorierung des Vanadinpentoxydschwefelgemisches erhaltene rotbraune Flüssigkeit wird mit reinem, fein gepulvertem Schwefel im Ueberschuß (auf 20 g angewandtes $\text{V}_2\text{O}_5 = 18 \text{ g Schwefel}$) in dem beschriebenen (3, a) Kolben am Rückflußkühler, der oben mit einem Trockenrohr versehen ist, so lange gekocht, bis die Farbe der aus dem Kühler zurücklaufenden Flüssigkeit goldgelb geworden ist. Das dauert ca. 6—8 Stunden; dabei hält man die Temperatur des Außenbades auf 150° . Alsdann wechselt man den Kolbenaufsatz aus, destilliert den gebildeten Chlor-Schwefel ab und erhitzt den Rückstand im Schwefelsäurebad auf 250° , wobei man gleichzeitig durch einen trockenen Kohlensäurestrom die letzten Reste des Chlorschwefels übertreibt. Der violette Inhalt des Kolbens wird unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit zerkleinert und im Glasrohr bei 400° im trocknen Kohlensäurestrom von dem überschüssigen Schwefel befreit. Ausbeute quantitativ.

1,015 g Subst. in 100 ccm H_2O gelöst: 25 ccm verbrauchten 16,5 ccm $KMnO_4$ ($F = 0,9835$).

0,4180 g Subst.: 1,1424 g $AgCl$.

Für VCl_3 :

Ber.: V 32,43; Cl 67,57.

Gef.: V 32,65; Cl 67,61.

Das erhaltene Vanadintrichlorid gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem nach dem Verfahren von Halberstadt dargestellten Präparat. Es ist in Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung leicht löslich und äußerst hygroskopisch; man muß daher bei seiner Darstellung auf peinlichsten Ausschluß von Feuchtigkeit achten.

In absolutem Alkohol löst es sich mit grünblauer, in Aether mit grüner Farbe; mit grüner Farbe löst es sich auch beim Erwärmen in viel Eisessig, dagegen so gut wie garnicht in Chloroform, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff.

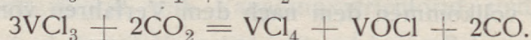
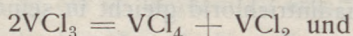
In Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid ist es mit roter Farbe, in Sulfurylchlorid mit grüner Farbe ein wenig löslich. Ein Zusatz von Aluminiumchlorid zu dem letzt-erwähnten Lösungsmittel erhöht dessen Lösefähigkeit erheblich, veranlaßt aber gleichzeitig eine Entwicklung von Schwefeldioxyd.

4. Darstellung von Vanadinoxchlorid ($VOCl$).

Versucht man, Vanadintrichlorid im Kohlensäurestrom zu sublimieren, so beobachtet man dessen teilweise Zersetzung. Wohl sublimiert bei allmählichem Erhitzen bis auf etwa 600^0 zunächst etwas violettes Trichlorid ab, es sind dies aber nur etwa 2,5—3,5% seiner Menge; gleichzeitig

tritt ein tiefbraunes Destillat auf, auch färbt sich das Vanadintrichlorid grün und bei stärkerem Erhitzen auf ca. 700⁰ braun. Das grüne Produkt ist das Vanadindichlorid (VCl₂), das braune das Vanadinoxchlorid (VOCl).

Die beiden Stoffe entstehen den beiden Gleichungen gemäß:



Neben ihnen tritt in geringerer Menge (vielleicht als Zwischenprodukt) auch noch ein goldgelbes Oxychlorid als Sublimat auf. Es ergibt sich hieraus die folgende Darstellungsweise für das Vanadinoxchlorid.

In einem Porzellanschiffchen im schwer schmelzbaren Glasrohr werden 6 g Vanadintrichlorid im trockenen Kohlen säurestrom allmählich auf 700⁰ erhitzt. Die gut gekühlte Vorlage ist mit einem Trockenrohr und einem Gasableitungsrohr versehen, da bei der Reaktion Kohlendioxyd entweicht. Die Reaktion dauert ca. 4 Stunden; gegen Ende erhitzt man bis zu heller Rotglut. Das Produkt im Schiffchen ist braun kristallisiert. Am vorderen Ende des Rohres haftet etwas Vanadintrichlorid, über dem Schiffchen ein Anflug von goldgelbem V₂O₂Cl. Im Destillat findet sich Vanadintetrachlorid. Der Rückstand im Schiffchen muß einheitlich braun sein; er darf besonders im Innern nicht grüne Kristalle von VCl₂ enthalten.

0,2122 g Subst. verbrauchten 21,36 ccm KMnO₄ (lg F = 0,98338).

0,3101 g Subst.: 0,4338 g AgCl.

Für VOCl :

Ber.: V 49,80; Cl 34,59.

Gef.: V 49,47; Cl 34,61.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Vanadinoxychlorid ist ein lockeres, braunes, kristallines Pulver, das sich im Wasser äußerst schwer, in Salpetersäure aber leicht löst.

Die weitere Untersuchung der dieser Darstellung zugrunde liegenden Reaktion ergab folgendes:

Das grüne Produkt, welches sich beim Erhitzen von Vanadintrichlorid im Kohlendioxydstrom zuerst zeigt, ist Vanadinchlorid. Man erhält es, wenn man die Temperatur von 600° nicht überschreitet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2290 g Subst. verbrauchten 19,35 ccm KMnO_4 (lg F = 0,98338).

0,2329 g Subst.: 0,5450 g AgCl .

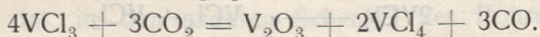
Für VCl_2 :

Ber.: V 41,86; Cl 58,14.

Gef.: V 41,52; Cl 57,89.

Dies Vanadinchlorid reduziert demnach erst Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd, und zwar bei $600\text{--}700^{\circ}$.

Erhitzt man das Vanadinchlorid wesentlich über 700° , bis zu heller Rotglut in Kohlendioxyd-Atmosphäre, so bleibt nach ca. 6—8 Stunden als letztes Produkt dieser Reaktionsfolge Vanadintrioxyd (V_2O_3), entsprechend der Gleichung:



Das VCl_2 stellt also ein kräftiges Reduktionsmittel dar, das Kohlensäure schon bei 700° — zunächst wohl unter Bildung eines Additionsproduktes — in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt.

Diese Zerlegung des Kohlendioxyds ließ sich auch quantitativ verfolgen. Reines VCl_2 wurde 8 Stunden bei heller Rotglut der Einwirkung eines trockenen und sauerstofffreien Kohlendioxydstromes ausgesetzt. Die Vorlage wurde mit Eis-Kochsalz gekühlt, das Gasableitungsrohr mündete unter ein Eudiometerrohr, das mit 20proz. Natronlauge gefüllt war.

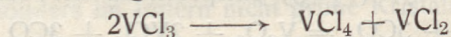
Einwage = 0,1414 g VCl_2 . Aufgefangenes Gasvolumen: = 23 ccm ($t = 22,3^{\circ}$, $B = 746,5 - b$; $b = 16,6 =$ Tension der 26proz. NaOH bei $t = 22,3^{\circ}$), entsprechend 20,04 ccm (red.).

Der Gleichung $4VCl_2 + 3CO_2 = V_2O_3 + 2VCl_4 + 3CO$ entsprechen 19,5 ccm CO (red.).

Schwarzer, kristallinischer Rückstand im Schiffchen = 0,6452 g (theor. 0,04355 g); er benötigte bei der Oxydation direkt zu 5wertigem Vanadin 14 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung und nach erneuter Reduktion zu 4wertigem Vanadin und Wiederoxydation 6,8 ccm, bestand also aus fast reinem Vanadintrioxyd, mit dem er auch seinen sonstigen Eigenschaften nach identisch war.

VCl_4 in der Vorlage = 0,0768 g (theor. 0,0826 g).

Verwendet man statt Kohlendioxyd reinen Stickstoff, um die Apparatur zu füllen, so erhält man durch starkes Erhitzen von Vanadintrichlorid leicht reines Vanadindichlorid, nach der Gleichung:



5. Darstellung von Vanadindichlorid ($VOCl_2$).

Vanadintrichlorid wird im Porzellanschiffchen und schwer schmelzbaren Glasrohr auf Rotglut (ca. 900°) erhitzt, während

man einen langsamen, gut getrockneten und von Sauerstoff befreiten Stickstoffstrom darüber leitet. Die mit Eis gekühlte Vorlage dient zur Aufnahme des entstehenden Vanadintetrachlorids. Die vollständige Umwandlung von Vanadintrichlorid in Vanadindichlorid dauert bei 4 g etwa 4 Stunden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (97,3⁰/₀).

0,1460 g Subst. verbrauchten 12,3 ccm KMnO_4 (1 g F = 0,98338).

0,0671 g Subst.: 0,1565 g AgCl .

Für VCl_2 :

Ber.: V 41,86; Cl 58,14.

Gef.: V 41,40; Cl 57,70.

Das Produkt ist grün, gewöhnlich in losen Blättchen mit Glimmerglanz. Es sublimiert äußerst schwer (über 1000⁰). An der Luft ist es zunächst beständig, im Gegensatz zu Roscoes Angaben¹⁶, zerfließt dann aber langsam unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zu einer braunen Lösung. Von Wasser wird es nicht benetzt, schwimmt darauf und braucht längere Zeit zur Lösung.

Derselbe Zerfall des Vanadintrichlorids in Vanadindichlorid und Vanadintetrachlorid tritt auch, jedoch viel langsamer ein, wenn man Vanadintrichlorid in dem einen Schenkel eines Faradayrohres auf ca. 500⁰ im Vakuum erhitzt; unzer setzt sublimieren nur einige Prozente Vanadintrichlorid, der Rest zerfällt in grünes Dichlorid, das zurückbleibt und Tetrachlorid, das in den anderen Schenkel des Rohres überdestilliert.

Analyse des Rückstandes (VCl_2):

16. Ann. Ch. Ph. Suppl. 7, 79.

0,2828 g Subst. verbrauchten zur Oxydation zu 5wertigem Vanadin in verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Manganosulfat 69,9 ccm KMnO_4 (lg F = 0,99288) und nach nochmaliger Reduktion durch Schwefeldioxyd zu 4wertigem 23,45 ccm KMnO_4 . Das Vanadin war somit

$$5 - \frac{69,9}{23,45} = 2 = \text{wertig}$$

im Rückstand.

0,1379 g Subst.: 0,3222 g AgCl.

Für VCl_2 :

Ber.: V 41,86; Cl 58,14.

Gef.: V 41,64; Cl 57,80.

Analyse des Destillats (VCl_4): 0,3444 g Subst. verbrauchten, direkt oxydiert wie oben, 17,95 ccm, nach nochmaliger Reduktion 18,15 ccm KMnO_4 (lg F = 0,99288) bis zu heller Rotglut in Kohlendioxydatmosphäre, so bleibt Das Destillat enthielt sein Vanadin somit in 4wertiger Form. Es enthielt:

$$26,46\% \text{ V (ber. } \text{VCl}_4 \text{ 26,47\%)}.$$

II. Teil.

Bromide des Vanadins.

A. Allgemeines.

Die interessanten Ergebnisse beim Studium der Chloride des Vanadins veranlaßten mich, auch die Darstellungsmethoden der Bromide und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Man kannte bisher folgende Bromverbindungen¹ des Vanadins:

Vanadinoxytribromid (VOBr_3), Vanadinoxydibromid (VOBr_2) und Vanadintribromid (VBr_3).

Roscoe² gibt für die Darstellung dieser Bromide verschiedene Wege an. Man erhält das Vanadinoxytribromid analog der entsprechenden Chlorverbindung durch Ueberleiten von Brom über Vanadintrioxyd bei Rotglut. Beim Erhitzen des flüssigen Vanadinoxytribromids auf 180° geht es unter Bromabgabe in das feste Vanadinoxydibromid über. Das Vanadintribromid entsteht beim Ueberleiten von Brom über sauerstoffreies Vanadin in Form von Vanadinnitrid oder Vanadinsilicid.

Indem ich die bei den Chloriden gesammelten Er-

1. Gmelin-Kraut, Hdb. 1910.

2. Roscoe, Ann. Ch. Ph. Suppl. 8 (1872) 98 bis 112.

fahrungen auf die Bromverbindungen anwandte, fand ich folgendes:

Läßt man auf ein Gemenge von Vanadinpentoxyd und Schwefel bei Rotglut Brom oder besser ein Gemenge von Brom- und Schwefelbromür einwirken, so erhält man nicht wie bei den Chloriden das entsprechende Vanadinoxytribromid (VOBr_3), sondern ein Produkt, das bei der Destillation im Vakuum bei 240° reines Vanadinoxydibromid (VOBr_2) als Rückstand hinterläßt. Versuche, dieses Vanadinoxydibromid durch Erhitzen mit Schwefel analog den Chloriden zu reduzieren, führten nicht zum Ziel. Steigert man die Temperatur bei der Destillation im Vakuum auf 360° , so zersetzt sich das Vanadinoxydibromid teilweise unter Abgabe von Brom. Als Rückstand hinterbleibt ein violettees Produkt, ein Vanadinoxybromid der Formel VOBr , das bis jetzt unbekannt war. Erhitzt man dieses Vanadinoxybromid im Vakuum auf 480° , so tritt unter weiterer Bromabspaltung und teilweiser Bildung von Vanadintribromid Vanadintrioxyd als letzter Rückstand auf.

Aus den angegebenen Beobachtungen ergaben sich leicht die neuen Darstellungsmethoden für Vanadinoxydibromid (VOBr_2) und Vanadinoxybromid (VOBr).

Eine neue, einfache Darstellungsweise für Vanadintribromid fand ich, als ich Bromdämpfe auf sauerstoffreies Vanadincarbide einwirken ließ. Es entsteht vollkommen reines Vanadintribromid.

B. Experimentelles.

1. Darstellung von Vanadinoxidibromid aus Vanadinpentoxyd, Schwefel und Brom-Schwefelbromür.

In einem Verbrennungsofen liegt ein 1,30 m langes und 1,3 cm weites Jenarohr, das an einem Ende ca. 30 cm aus dem Ofen herausragt und einen weiten rechtwinklig nach unten gebogenen Vorstoß trägt, der in eine mit Eis gekühlte und mit einem Trockenrohr versehene Vorlage mündet. Die andere Oeffnung des Rohres ist mit einem Gummistopfen, der zum Schutz gegen die Bromdämpfe mit Asbestpapier umgeben ist, verschlossen. Durch diesen Gummistopfen führt ein Vorstoß, der unter einem Winkel von etwa 45° schräg nach oben gebogen ist. Die weite, obere Oeffnung dieses Vorstoßes ist mit einem ebenfalls mit Asbestpapier bekleideten Gummistopfen versehen, der einen Tropftrichter mit kleinem Trockenrohr trägt. Der Tropftrichter ist mit trockenem Brom oder besser mit einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Brom und Schwefelbromür, das man leicht durch zweistündiges Kochen von Brom mit Schwefel am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhält, gefüllt. Auf 18 g Vanadinpentoxyd wurden 48 g Brom gemengt mit 36 g Schwefelbromür angewandt. An derjenigen Stelle des Rohres, an welcher das Brom-Schwefelbromürgemisch eintritt, sind auf 10 cm Länge kleine Tonstückchen und Glaswolle einge-

lagert, so daß die Flüssigkeit nicht direkt auf das Glas tropft und das Rohr zum Springen bringt.

Das Gemenge aus Vanadinpentoxyd und Schwefel (auf 18 g V_2O_5 3—4 g Schwefel) wird im Porzellanschiffchen in das Jenarohr gebracht. An der Eintrittsstelle des Bromdampfes ist ein kleines Schiffchen gefüllt mit 2 g reinem Schwefel vorgelegt. Man erwärmt zunächst den mit Glaswolle und Tonstückchen ausgefüllten Teil des Rohres und läßt dabei langsam Tropfen für Tropfen des Brom-Schwefelbromür-Gemisches zufließen. Ist das Rohr mit Bromdampf gefüllt, so erhitzt man es seiner ganzen Länge nach auf 500—600°. Das Zutropfen des Broms regelt man im Tropftrichter so, daß möglichst wenig Flüssigkeit abdestilliert. Es entweicht schweflige Säure. Der Inhalt der Schiffchen wird braun, zum Teil flüssig. An dem 30 cm langen Teil des Rohres, der aus dem Ofen herausragt, setzt sich ein schwarzbraunes Produkt ab. In die Vorlage destilliert wenig dunkelbraune, dicke Flüssigkeit, die bald zu einer festen Kruste erstarrt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden erwärmt man das Rohr auf 700 bis 800° und läßt nach 45 Minuten langsam erkalten, ohne die Bromzufuhr ganz zu unterbrechen. Zuletzt wird das Brom durch einen trocknen Kohlensäurestrom vertrieben.

Das Produkt im Rohr ist schwer, klebrig. Es wird mit einem Eisenspatel herausgekratzt und mit der in der Vorlage abgeschiedenen festen Kruste zur Entfernung des überschüssigen Schwefels, Broms und Schwefelbromürs im Vakuum destilliert.

Der Rückstand im Schiffchen (0,4—0,5%) ist weiß und besteht ebenso wie bei der Chlorierung aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

Destillation des Bromierungsprodukts.

Das erhaltene schwarzbraune Produkt aus Rohr und Vorlage wird in ein 60 cm langes, 1,5 cm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr gebracht, welches in der Mitte unter einem Winkel von ca. 45° nach unten gebogen ist. Das offene Ende des Rohres ist ausgezogen und mit Siegellack an eine Vorlage gekittet, die mit der Losanitsch-Pumpe in Verbindung steht. Die Vorlage wird in Eis gekühlt, das Rohr liegt mit seinem geschlossenen Teil, der das schwarze Produkt enthält, horizontal in einem Asbestkasten oder einem Aluminiumblock; der abwärts gebogene Teil dient zum Abfließen des Schwefels, Broms und Schwefelbromürs, welche sich in der Vorlage verdichten. Nachdem das Vakuum hergestellt ist, wird der Asbestkasten langsam auf 260° erwärmt und 8 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Es destilliert zunächst bei ca. 30° Brom bei $57-58^{\circ}$ eine hellrote Flüssigkeit, die jedenfalls mit S_2Br_2 ³ identisch ist, zuletzt etwas Schwefel über. Das Produkt im Rückstand ist hellgelb, das Destillat enthält kein Vanadin. Ausbeute 97%.

Analyse des gelben Produkts.

Brom: Die Substanz wurde im geschlossenen Kolben in 50 ccm Natronlauge mit 10 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt, gelöst, die Lösung bis zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxydüberschusses erhitzt, nach 2 Stunden mit Salpetersäure bis zur stark sauern Reaktion versetzt und mit Silbernitratlösung gefällt.

3. Ruff und Winterfeld, Ber. 36, 418.

Vanadin: Die Substanz wurde in Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd im geschlossenen Kolben gelöst, zur Zerstörung des Broms mit Salpetersäure im Ueberschuß versetzt, eingedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht. Das entstehende Vanadylsulfat wurde mit Wasser aufgenommen, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit schwefliger Säure reduziert und nach dem Fortkochen des überschüssigen SO_2 im Kohlensäurestrom mit $n/_{10}$ Kaliumpermanganat titriert.

1. 0,3213 g Subst. verbrauchten 14,25 ccm $n/_{10}$ KMnO_4 (1 g F = 0,98338).

0,2010 g Subst. ergaben 0,3335 g AgBr.

Für VOBr_2 :

Ber.: V 21,99; Br 70,45.

Gef.: V 21,80; Br 70,61.

2. 0,2898 g Subst. verbrauchten 12,85 ccm $n/_{10}$ KMnO_4 (1 g F = 0,98338).

0,2878 g Subst. ergaben 0,4774 g AgBr.

Für VOBr_2 :

Ber.: V 21,99; Br 70,45.

Gef.: V 21,84; Br 70,57.

Bei dem Versuch, das erhaltene Vanadinoxidibromid in dem gleichen Rohr, wie es zur Destillation des Bromierungsproduktes verwandt wurde (s. o.) im Vakuum zu sublimieren, zeigte sich, daß es nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Die Sublimation beginnt bei etwa 320° , das gelbe Vanadinoxidibromid setzt sich als feste metallglänzende Kruste ab, gleichzeitig treten braunrote Dämpfe und wenig schwarzes Vanadintribromid als Sublimat auf.

Der Rückstand färbt sich dunkel und wird nach 2—3 Stunden violett. Hält man die Temperatur ca. 4 Stunden auf 360°, so bleibt ein vollkommen einheitliches violettes Produkt zurück. Die braunroten Dämpfe lassen sich in der mit Eis gekühlten Vorlage verdichten und als reines Brom identifizieren. Das violette Produkt ist ein bisher unbekanntes Bromid der Formel VOBr, das einfach aus Vanadinoxidibromid durch Abgabe von Brom entstanden ist. Erhitzt man das Vanadinoxidibromid etwa 2 Stunden auf 480°, so gibt es wiederum Brom ab und es hinterbleibt reines Vanadintrioxyd als Rückstand. Aus diesen Beobachtungen ergab sich leicht ein Weg zur Darstellung des VOBr.

2. Darstellung des Vanadinoxidbromids (VOBr) aus Vanadinoxidibromid.

3 g Vanadinoxidibromid werden in dem unter II, 1 beschriebenen, einseitig geschlossenen Glasrohr im Vakuum auf 360° erhitzt. Das Rohr befindet sich in einem Asbestkasten, so daß die Temperatur konstant gehalten werden kann. Die Vorlage muß gut gekühlt werden, damit die entstehenden Bromdämpfe das Vakuum nicht aufheben. Nach 4—5 Stunden läßt man erkalten und einen trocknen Luftstrom einströmen; darauf schneidet man das Glasrohr oberhalb der violetten Schicht ab. Ausbeute ca. 35%.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlen:

1. 0,3315 g Subst. verbrauchten 20,62 ccm $n_{10}/10$ KMnO_4 (1 g F = 0,03810).

0,3178 g Subst. ergaben 0,3999 g AgBr.

Für VOBr:

Ber.: V 34,74; Br 54,37.

Gef.: V 34,67; Br 54,08.

2. 0,2981 g Subst. verbrauchten 18,52 ccm n_{10} KMnO_4
(I_g F = 0,03810).

0,1460 g Subst. ergaben 0,1854 g AgBr.

Für VOBr:

Ber.: V 34,74; Br 54,37.

Gef.: V 34,63; Br 53,92.

Das Vanadinoxybromid ist ein violettees Produkt, das regulär, gewöhnlich in Oktaedern, kristallisiert. In Wasser ist es äußerst schwer löslich, ebenso in Aceton, Essigsäureanhydrid und Essigester; vollkommen unlöslich ist es in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff. Sein spezifisches Gewicht wurde unter Toluol bestimmt und bei 18° zu 4,0002 gefunden.

3. Darstellung von Vanadintribromid aus Vanadincarbid und Brom.

In dem Apparat, der in Teil II 1 zur Darstellung von Vanadinoxydibromid benutzt wurde, wurde in einem Porzellanschiffchen fein gepulvertes, sauerstoffreies Vanadincarbid, das mir Herr cand. chem. Martin in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, der Einwirkung von trockenem Bromdampf ausgesetzt. Das Rohr lag in einem Verbrennungsofen und wurde auf 500–600° erhitzt. Ein schwarzes Sublimat setzt sich als feste Kruste an dem kalten Teil der Röhre ab. Als Rückstand im Schiffchen hinterbleibt reine Kohle. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Analyse, die wie bei Vanadinoxydibromid ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

0,3592 g Subst. verbrauchten 11,15 ccm $n/_{10}$ KMnO_4
($F = 1,0917$).

0,4134 g Subst. ergaben 0,8030 g AgBr.

Für Br_3 :

Ber.: V 17,60; Br 82,40.

Gef.: V 17,40; Br 82,60.

III. Teil.

Fluoride des Vanadins.

A. Allgemeines.

Die beiden Methoden, welche gewöhnlich zur Darstellung wasserfreier Fluoride benutzt werden, sind:

1. Einwirkung von elementarem Fluor auf Metall oder wasserfreie Halogenide,
2. Behandlung der wasserfreien Halogenide mit wasserfreier Flußsäure.

Versuche, auf dem ersten Wege die Fluoride des Vanadins durch Einwirkung von Fluor auf technisches Vanadinmetall von de Haën zu erhalten, ergaben ein Gemenge verschiedener Produkte, unter denen sich zweifellos auch Vanadinpentafluorid befand. Eine einwandfreie Trennung gelang mir jedoch nicht, trotzdem ich in Platingefäßen und im Vakuum zu sublimieren versuchte. Erst die mit dieser Arbeit gewonnene genaue Kenntnis der verschiedenen Fluoride und ihrer Eigenschaften wird hier zum Ziel führen.

Auch die Einwirkung von Fluor auf wasserfreie Chloride des Vanadins ergab keine einheitlichen Produkte. Es liegt dies zum Teil an dem Gehalt des Fluors an Sauerstoff, zum Teil an der leichten Zersetzlichkeit der entstehenden Vanadinfluoride.

Der zweite Weg, die Behandlung wasserfreier Halo-

genide des Vanadins mit wasserfreier Flußsäure führte ohne große Schwierigkeiten zu einheitlichen Verbindungen der drei-, vier- und fünfwertigen Stufe. Ich ging von den wasserfreien Chloriden, die nach den Angaben in Teil I hergestellt waren, aus und setzte sie mit wasserfreier Flußsäure um. Nach dieser Methode erhielt ich das Vanadintrifluorid VF_3 , das Vanadintetrafluorid VF_4 , das Vanadinoxidifluorid VOF_2 und das Vanadinoxidtrifluorid VOF_3 .

Erhitzt man das Vanadintetrafluorid über 300° , so tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf. Das Vanadintetrafluorid zerfällt quantitativ in Vanadintrifluorid und gasförmiges Vanadinpentafluorid. Damit ist nun aber auch ein einfacher Weg für die Darstellung reinen Vanadinpentafluorids gegeben:

Man erhitzt VF_4 im Stickstoffstrom auf Rotglut.

B. Experimentelles.

1. Versuche zur Darstellung der Vanadinfluoride aus den Elementen.

Ueber fein gepulvertes Vanadinmetall von de Haën, welches sich im Platinschiffchen in einem Platinrohr befand, wurde ein langsamer Strom von möglichst sauerstofffreiem Fluor geleitet. Bei 200° beginnt die Einwirkung. In der mit Alkohol-Kohlensäure gekühlten Vorlage verdichtet sich ein weißes Produkt, das bei Zimmertemperatur flüchtig ist und leicht mit dem Glas reagiert. Es enthält das Vanadin in seiner fünfwertigen Form und konnte später als Vanadinpentafluorid identifiziert werden. Im Schiffchen und im Rohr blieben braune und grüne Produkte zurück, deren Trennung mir nicht gelang, trotzdem ich in Platingefäßen und im Vakuum destillierte. Die Versuche scheiterten vor allem daran, daß das Vanadinmetall nicht sauerstofffrei war, so daß stets Vanadinoxidfluoride neben Vanadinfluoriden entstanden.

Bei dem Versuch, die Fluoride aus den Chloriden durch Einwirkung von Fluor zu erhalten, traten ebenfalls verschiedene Produkte nebeneinander auf. Auch hier gelang eine einwandfreie Trennung nicht, da über die Eigenschaften der Fluoride noch keine Erfahrungen und Daten vorlagen.

Ich wandte mich daher sofort der Darstellung der

Fluoride aus den Chloriden durch Umsetzen mit wasserfreier Flußsäure zu und stellte zunächst Vanadintrifluorid VF_3 , Vanadintetrafluorid VF_4 , Vanadinoxidifluorid VOF_2 und Vanadinoxyltrifluorid VOF_3 auf diese Weise dar. Die Flußsäure wurde durch langsame Destillation aus gut getrocknetem Kaliumbifluorid vollkommen wasserfrei hergestellt und in einer kupfernen Retorte von ca. 600 ccm Inhalt, die ein Zu- und Ableitungsrohr mit Schraubverschluß besaß, aufbewahrt.

2. Darstellung von Vanadintrifluorid.

Im Gegensatz zu Vanadintetrafluorid und zu Vanadinoxyltrifluorid entsteht das Vanadintrifluorid erst bei hoher Temperatur. Unterhalb 100° ist nur eine geringe Einwirkung der wasserfreien Flußsäure bemerkbar, das Vanadintrichlorid bleibt fast unverändert; erst bei $120\text{--}130^\circ$ beginnt die Bildung eines braunen Körpers, eines Zwischenprodukts, das noch reichlich Chlor enthält. Steigt die Temperatur auf 340° , so geht das braune Pulver in ein graugrünes, ebenfalls noch Chlor enthaltendes Produkt über, das in Wasser leicht löslich ist. Erhitzt man längere Zeit, etwa 6—8 Stunden auf dunkle Rotglut, so erhält man ein grünlich gelbes einheitliches Produkt, welches in Wasser äußerst schwer löslich ist. Die Darstellungsmethode für Vanadintrifluorid ist folgende:

4 g Vanadintrichlorid werden unter Feuchtigkeitsabschluß im Platinschiffchen in ein ca. 25 cm langes und 1 cm weites Platinrohr, das an einem Ende verjüngt ist, gebracht. Das Platinrohr ist von einem 15 cm langen Schutzrohr

aus Porzellan umgeben und trägt an beiden Enden eine Bleischlange zur Kühlung. Das verjüngte Ende ist mit dem Ableitungsrohr der Flußsäurebombe durch Siegelackkittung verbunden, das andere Ende trägt ein ca. 20 cm langes Kupferrohr, gefüllt mit Kaliumfluorid als Trockenmittel. Vor dem Einbringen des Platinschiffchens mit Vanadintrichlorid ist 10 Minuten lang ein Stickstoffstrom, beladen mit Flußsäuredämpfen, durch das Platinrohr geschickt worden. Der Stickstoff wird einer Bombe entnommen, durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, durch Kupfer (aus Kupferoxyd, im Wasserstoffstrom reduziert) auf eine Länge von 30 cm bei Rotglut vollkommen von Sauerstoff befreit, nochmals mit Phosphorpentoxyd getrocknet und durch wasserfreie Flußsäure geleitet, welche sich in der kupfernen, mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Bombe befindet. Bei der Darstellung der Flußsäure muß auf absolutes Fernhalten der Feuchtigkeit gesehen werden, ebenso müssen sämtliche Teile des Apparates vollkommen trocken sein, da die geringste Spur von Wasser die Bildung von Oxyfluoriden und Oxyden bedingt. Die Flußsäurebombe steht in einem Bad von ca. 16–18°, so daß der Stickstoffstrom stets reichlich mit Flußsäuredämpfen beladen ist.

Nachdem man das Platinschiffchen mit Vanadintrichlorid in das Rohr gebracht hat, läßt man die Flußsäuredämpfe 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, dann erwärmt man mit einem Schnittbrenner langsam auf 200°, damit eine Zersetzung oder Sublimation des Vanadintrichlorids vermieden wird. Nach 1½ Stunden erhitzt man auf dunkle Rotglut und läßt den mit Flußsäure beladenen Stickstoffstrom (2 Blasen pro Sekunde) einwirken. Nach

8 Stunden ist die Reaktion beendet. Man überzeugt sich leicht davon, indem man einen Glasstab, der in eine salpetersaure Lösung von Silbernitrat getaucht ist, in die abziehenden Flußsäuredämpfe hält. Es erfolgt keine Chlorsilberabscheidung. Nachdem man im Flußsäurestrom hat erkalten lassen, schaltet man die Flußsäurebombe aus und befreit das Produkt durch leichtes Erwärmen auf ca. 100° im Stickstoffstrom von anhaftender Flußsäure und läßt im Stickstoffstrom erkalten. Der Inhalt des Schiffchens ist einheitlich gelbgrün; ein Sublimat ist nur in Spuren vorhanden. Ist das Produkt oberflächlich braun oder schwarz, so ist Feuchtigkeit oder Sauerstoff in die Apparatur gedrungen. Ausbeute 95% .

Bestimmung des Oxydationswertes von Vanadintrifluorid.

Ich versuchte den Oxydationswert des erhaltenen gelbgrünen Produkts zu ermitteln. Der gewöhnliche Weg, die Substanz in einer Platinschale mit Schwefelsäure übergossen durch $n/10$ Kaliumpermanganat zu oxydieren, ist hier nicht anwendbar, da die Reaktion auch beim Erwärmen viel zu langsam verläuft. Auch der Versuch, die Substanz mit viel Schwefelsäure und einem abgemessenen Volumen $n/10$ Kaliumpermanganat in einem verschlossenen Meßkolben zu oxydieren und nach der Lösung das überschüssige Kaliumpermanganat zurückzutitrieren, führt nicht zum Ziel. Es tritt keine Lösung, sondern Abscheidung von Manganverbindungen auf. In Natronlauge, die mit titriertem Bromwasser versetzt ist, löst sich Vanadintrifluorid ebenfalls nur schwer beim Erwärmen. Ich mußte daher die Absicht, nach der

Lösung das überschüssige Brom abzudestillieren und in einer Kaliumjodidlösung die äquivalente Menge Jod abzuscheiden, die mit Natriumthiosulfat bestimmt werden sollte, aufgeben und zur direkten Analyse des Produkts übergehen.

Analyse des Vanadintrifluorids.

Die Analyse der Vanadinfluoride bot einige Schwierigkeiten, die erstens in der Lösung der Substanz, zweitens in der Trennung des Vanadins vom Fluor lagen.

Zunächst wurde versucht, das Vanadintrifluorid in einem geschlossenen Platin-Erlenmeyer von ca. 150 ccm Inhalt in 50 ccm 20 proz. reiner Natronlauge, die mit 15 Tropfen 3 proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt waren, in Lösung zu bringen. Nach 48 Stunden hatte sich die Substanz noch nicht vollkommen gelöst, trotzdem alle 4 Stunden neues Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt und tüchtig geschüttelt wurde. Erst nach 12stündigem Erwärmen und darauf folgendem Verdünnen trat völlige Lösung der Substanz und des bei der Einwirkung der Natronlauge und des Wasserstoffsperoxyds entstandenen, schwer löslichen Pervanadats ein. In Glasgefäßen kann man unter diesen Umständen nicht arbeiten, weil zu viel Kieselsäure gelöst wird; in Platingefäßen kann wiederum die vollständige Lösung nicht beobachtet werden. Ich schmolz daher die Substanz, innig gemengt mit festem Kaliumhydroxyd, unter Zusatz von wenig Natriumsperoxyd als Oxydationsmittel im bedeckten Silbertiegel über kleiner Flamme ca. 1 Stunde. Angewandt wurden 0,7 g Substanz, 8 g Kaliumhydroxyd und 0,8 g Natriumsperoxyd. Die Schmelze wird vollkommen klar, farblos und geht beim Ueber-

gießen mit Wasser leicht in Lösung. Hat das Schmelzen nicht genügend lange angedauert, so sind ungelöste Vanadin-oxycide in der Schmelze vorhanden, die sie dunkelbraun färben. Es empfiehlt sich, Kaliumhydroxyd und nicht Natriumhydroxyd zu verwenden, da das entstehende Kaliumpervanadat leichter löslich ist als das entsprechende Natriumsalz. Ein allzu großer Ueberschuß von Natriumsuperoxyd ist zu vermeiden, es genügen auf 0,5 g Substanz 0,5 g Natriumsuperoxyd. Die Lösung der Schmelze wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt, um überschüssiges Wasserstoffsperoxyd zu entfernen. Gleichzeitig fällt etwa gebildetes Silberperoxyd als schwarzer Bodenkörper aus. Scheiden sich bei dem Eindampfen wasserhelle Kristalle von Pervanadat aus, so verdünnt man bis zur Lösung, läßt erkalten, versetzt, falls die Lösung zu stark alkalisch ist, vorsichtig mit verdünnter Salzsäure (Uhr glas), aber nicht bis zur sauren Reaktion, und filtriert dann von dem Silberoxyd ab. Das Filtrat wird auf 250 ccm aufgefüllt, 50 ccm werden zur Vanadinbestimmung, 200 ccm zur Fluorbestimmung verwandt.

Vanadinbestimmung.

50 ccm der alkalischen Lösung werden mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, mit schwefliger Säure reduziert und nach dem Fortkochen der überschüssigen schwefligen Säure im Kohlensäurestrom mit $n/_{10}$ Kaliumpermanganat titriert. Der Farbumschlag ist bei genügender Verdünnung und stark saurer Lösung gut erkennbar.

Fluorbestimmung.

Ich versuchte zunächst das Fluor auf gewöhnlichem Wege nach Treadwell II Seite 357 als Calciumfluorid zu bestimmen, indem ich die 200 ccm Lösung unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit Salzsäure neutralisierte, mit 2 ccm Natriumkarbonatlösung versetzte und siedend heiß mit Calciumchloridlösung fällte. Der Niederschlag ist weiß und enthält neben Calciumfluorid und Calciumkarbonat viel Calciumvanadat. Nach dem Auswaschen, Glühen und Eindampfen dieses Niederschlages mit verdünnter Essigsäure nach Vorschrift blieb als Rückstand stets ein Calciumfluorid, das noch stark mit Calciumvanadat resp. mit grünen und gelben Zersetzungsprodukten, die bei dem Eindampfen mit Essigsäure aus Calciumvanadat entstanden waren, vermischt war. Außerdem fanden sich in dem Filtrat dieses Calciumfluorids stets erhebliche Mengen gelöstes Calciumfluorid (3—8%), die erst durch mehrmaliges Eindampfen des Filtrats und Abfiltrieren gewonnen werden konnten. Die Zersetzung des Calciumvanadats beim Eindampfen mit Essigsäure ist jedenfalls auf eine Reduktion zurückzuführen, wenigstens läßt die grüne Farbe der Lösung darauf schließen. Durch Zusatz von 3 proz. Wasserstoffsperoxyd zur Essigsäure läßt sich diese Reduktion verhindern, nur geht dabei Calciumfluorid in Lösung, wie sich leicht nachweisen läßt. Versucht man nach dem Abfiltrieren des Calciumfluorids das darin enthaltene Vanadin durch Auswaschen mit 20 ccm Natriumkarbonatlösung (2%) und 5 Tropfen 3 proz. Wasserstoffsperoxyd zu lösen, so gelingt es erst nach fünfmaligem Waschen mit der erwärmten Lauge das Vanadin vollständig

zu entfernen; dabei treten natürlich Verluste an Calciumfluorid auf.

Die Prüfung dieser Löslichkeitsverhältnisse wurde zum größten Teil quantitativ durchgeführt.

Da die Methode der Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid zu keinen befriedigenden Ergebnissen führte, versuchte ich das Fluor nach der Methode von Fresenius (L. d. Ch. I. 428), die von Daniel (C. Bl. 1904 II 750) modifiziert ist, als Siliciumtetrafluorid zu bestimmen. Hier lag die Vermutung nahe, daß die Schwefelsäure eventuell das dreiwertige Vanadin zu vierwertigem oxydieren könnte, also selbst reduziert würde. Die entstehende schwefelige Säure würde dann zusammen mit dem Siliciumtetrafluorid in der Vorlage zur Absorption und Wägung kommen. In einem Vorversuche wurde deshalb Vanadintrioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde erhitzt; es trat keine schwefelige Säure auf; auch in einem quantitativen Versuche mit Vanadintrifluorid in dem Apparat von Fresenius konnte nach einstündigem Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in einer mit $n/10$ Kaliumpermanganat beschickten Vorlage keine schwefelige Säure nachgewiesen werden. Infolgedessen schien eine Bestimmung nach dieser Methode erfolgreich. Es zeigte sich jedoch, daß sogar nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Vanadintrifluorids mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Kieselsäure nur etwa 75% des gesamten Fluors in Siliciumtetrafluorid übergeführt waren; der Rest blieb in dem unlöslichen Rückstande. Die überstehende Lösung war grün, enthielt also nur dreiwertiges Vanadin. Die Möglichkeit lag nahe, daß bei Zusatz eines Oxydationsmittels, welches das dreiwertige Vanadin in vierwertiges umwandelte, eine voll-

ständige Zersetzung des Fluorids erreicht werden konnte. Es wurde daher, nachdem der Hauptteil des Fluors als Siliciumtetrafluorid bestimmt war, zu dem erkalteten Inhalt im Zersetzungskolben die berechnete Menge Kaliumpersulfat zugesetzt, um das dreiwertige Vanadin zu oxydieren. Es trat in der Kälte eine Gasentwicklung auf, die Lösung wurde aber auch bei einstündigem Kochen nicht blau. Die Gewichtszunahme an Siliciumtetrafluorid nach Zusatz von Kaliumpersulfat betrug nicht mehr als 1⁰/₀. Eine einwandfreie Erklärung für dieses Zurückhalten des Fluors fehlt, vielleicht ist es auf eine Komplexbildung, zu der das Vanadin sehr neigt, zurückzuführen. Daß in dem Rückstand noch Fluor vorhanden war, ließ sich leicht beim Zugeben einer geringen Menge von Bleisuperoxyd nachweisen; es entweicht unter lebhafter Gasentwicklung Fluorwasserstoff.

Der Gedanke, die beiden erwähnten Methoden der Fluorbestimmung als Calciumfluorid und als Siliciumtetrafluorid in einer Analyse zu vereinigen, lag nahe und führte auch ohne große Schwierigkeiten zum Ziel.

Die alkalische Lösung der Schmelze wird nach dem Abfüllen und Abpipettieren von 50 ccm, die für die Vanadinbestimmung notwendig sind, unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit 2 ccm Natriumkarbonatlösung versetzt und nach Vorschrift siedend heiß mit Calciumchlorid gefällt. Der Niederschlag wird gut gewaschen, getrocknet, 10 Minuten mit dem Teklubrenner geglüht, fein gepulvert und zweimal mit 5proz. Essigsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird, ungeachtet der ausgeschiedenen grünen und gelben Vanadinverbindungen, mit 20 ccm Wasser übergossen, mit einem

Glasstabe mit Gummikappe gut verrieben, wenig erwärmt und filtriert. Ist das Filtrat trübe, so dampft man es nochmals ein, nimmt mit 10 ccm Wasser auf und filtriert nochmals. Das Filtrat muß vollkommen klar sein und sich nach dem Eindampfen vollständig in Wasser lösen. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet, das Filter allein verascht (zur Vermeidung von Kohlensäurebildung), zusammen mit dem Niederschlag 10 Minuten über dem Bunsenbrenner geglüht und gewogen. Das Calciumfluorid enthält 3—5% Vanadin und ist daher gelb gefärbt. Der Inhalt des Tiegels wird nach der Wägung in einem Achatmörser staubfein gepulvert. Ein Teil, etwa 0,3—0,4 g, werden zur Fluorbestimmung in den Apparat von Fresenius gebracht und das Fluor als Siliciumtetrafluorid bestimmt. Aus der angewandten Menge des geglühten Niederschlages und dem gefundenen Siliciumtetrafluorid kann man den Gesamtfluorgehalt der Substanz berechnen. Die Methode liefert gute Zahlen.

Die Analyse des grüngelben Produkts ergab folgende Werte:

0,6127 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 10,2 ccm KMnO_4 (lg. F = 0,04576).

200 ccm ergaben 0,3573 g SiF_4 .

Für VF_3 :

Ber.: V 47,25; F 52,75.

Gef.: V 47,22; F 53, 12.

0,8808 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 14,8 ccm KMnO_4 (lg. F = 0,04576).

200 ccm ergaben 0,5129 g SiF_4 .

Ber.: V 47,25; F 52,75.

Gef.: V 47,60; F 53,04.

Vanadintrifluorid ist in Wasser fast unlöslich, erst bei tagelangem Stehen löst sich wenig; ebenso ist es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Aceton, Essigester, Essigsäureanhydrid, Eisessig, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in den wasserfreien anorganischen Chloriden unlöslich. Mit Natronlauge färbt es sich schwarz. Sein Schmelzpunkt liegt über 800° , es sublimiert nur wenig bei heller Rotglut. Das spezifische Gewicht wurde in Toluol bestimmt und bei 19° zu 3,3628 gefunden.

3. Darstellung von Vanadintetrafluorid.

Läßt man wasserfreie Flußsäure in der Kälte auf Vanadintetrachlorid einwirken, so erhält man Vanadintetrafluorid. Für die Darstellung des Vanadintetrafluorids in kleinen Mengen (1—2 g) ist folgende Anordnung der Apparatur bequem.

In einem Platin-Erlenmeyer von ca. 200 ccm Inhalt mit Schliff, auf welchen ein Platinhelm mit schräg abwärts gerichtetem Kühlrohr aus Platin (40 ccm lang, 0,4 cm weit) paßt, werden 40 g gut getrocknetes Kaliumbifluorid langsam erhitzt. Das Kühlrohr ist mit einem kupfernen Zuleitungsrohr durch Schliff verbunden. Dies Zuleitungsrohr ist rechtwinklig gebogen und geht durch einen Kupferstopfen, der auf ein 20 cm langes, 1 cm weites, einseitig geschlossenes Platinrohr paßt, auf dessen Boden sich 2 g frisch destilliertes Vanadintetrachlorid befinden. Der Kupferstopfen trägt ein

kurzes Ableitungsrohr, das mit einem Trockenrohr aus Kupfer, gefüllt mit Kaliumfluorid, versehen ist. Das einseitig geschlossene Platinrohr wird in seinem unteren Teil durch Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung in einem Dewarzylinder gekühlt, der obere trägt eine weite, mit einem Gummistopfen befestigte Glasröhre, die ebenfalls Alkohol-Kohlensäuremischung enthält. Man erhitzt den Platin-Erlenmeyer allmählich, so daß die wasserfreie Flußsäure in das einseitig geschlossene Platinrohr destilliert. Nach einer halben Stunde ist die Flußsäure vollständig überdestilliert, man entfernt die Destillationsvorrichtung und verschließt das kupferne Zuleitungsrohr mit einem Kupferstopfen. Alsdann bringt man die in dem Platinrohr kondensierte Flußsäure zum Sieden, indem man den Dewarzylinder mit der Kältemischung fortnimmt und mit der Hand erwärmt; der obere Teil des Rohres wird mit Alkohol-Kohlensäure kalt gehalten, damit die siedende Flußsäure sich wieder kondensiert und von neuem einwirken kann. Es entweichen Ströme von Salzsäure aus dem Trockenrohr. Nachdem man eine halbe Stunde bei $30-40^{\circ}$ am Rückflußkühler gekocht hat, entfernt man die obere Kühlvorrichtung und kocht die überschüssige Flußsäure fort; die letzten Spuren entfernt man durch einen trockenen Kohlensäure- oder Stickstoffstrom, ohne über 40° zu erwärmen.

Zur Darstellung von Vanadintetrafluorid in großen Mengen eignet sich folgende Anordnung:

In einem Platinerlenmeyer von 500 ccm Inhalt mit Schliff, auf welchen ein senkrechtes Kühlrohr aus Platin paßt, werden aus einer Vorratsbombe unter Kühlung in fester Kohlensäure 120 g wasserfreie Flußsäure gegossen und dann

40 g frisch destilliertes, ebenfalls gekühltes Vanadintetrachlorid in kleinen Mengen (3—5 g) allmählich zugegeben. Dabei ist auf gute Kühlung des Platinerlenmeyers zu achten, da die Reaktion oft so plötzlich und unter so bedeutender Wärmeentwicklung eintritt, daß Ströme von HCl, HF und VCl_4 -Dämpfen entweichen, die das Arbeiten unmöglich machen. Ist alles Vanadintetrachlorid zugegeben, so setzt man, stets unter Kühlung, das Platinrohr, das mit einer weiten Glasröhre zur Aufnahme der Alkohol-Kohlensäuremischung versehen ist (das Glasrohr ist zur besseren Isolation mit einer Lage aus Filz umgeben) auf und dichtet es eventuell mit Kaliumbifluorid ein. Das Kühlrohr trägt an seinem oberen Ende ein abwärts gebogenes Trockenrohr aus Kupfer mit Kaliumfluorid gefüllt. Der Platinerlenmeyer bleibt so lange in der festen Kohlensäure, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt, dann entfernt man die Kohlensäure und kühlt mit Eis-Kochsalz. Nach einer Stunde kann man die Kältemischung vollkommen entfernen. Sobald das Platinrohr aufgesetzt ist, füllt man das umgebende Glasrohr mit Alkohol-Kohlensäuremischung und hält diese Mischung auf -60 bis -70° . Nach 2—3 Stunden hört die Salzsäureentwicklung auf. Man entfernt die Kältemischung am Kühlrohr und kocht die überschüssige Flußsäure fort. Zum Schluß erwärmt man den Platinerlenmeyer in einem Bad von $30-40^{\circ}$ und vertreibt die letzten Reste der Flußsäure durch einen trocknen Kohlen-säure- oder Stickstoffstrom. Ausbeute 97% .

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei dem Vanadintrifluorid, nur wurde Vanadintetrafluorid in 20 ccm 10proz. Natronlauge mit 15 Tropfen 3proz. Wasserstoff versetzt, im geschlossenen Platinerlenmeyer gelöst.

0,6317 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 9,09 ccm KMnO_4 (lg. F = 0,04576).

200 ccm Lösung ergaben 0,4114 g SiF_4 .

Für VF_4 :

Ber.: V 40,18; F 59,82.

Gef.: V 40,82; F 59,32.

0,9209 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 13,29 ccm KMnO_4 (lg. F = 0,04576).

200 ccm Lösung ergaben 0,6006 g SiF_4 .

Ber.: V 40,18; F 59,82.

Gef.: V 40,93; F 59,40.

Das erhaltene Vanadintetrafluorid ist ein braungelbes, lockeres Pulver, das äußerst hygroskopisch ist und an der Luft zu einer blauen Flüssigkeit zerfließt. In Wasser ist es mit blauer Farbe leicht löslich, löslich mit tief grüner Farbe in Aceton, mit blaugrüner Farbe in Eisessig und unter Gasentwicklung und Verfärbung in Phosphoroxchlorid; dabei wird das Vanadintetrafluorid zunächst tiefrot, löst sich dann aber vollkommen farblos. In Sulfurylchlorid, in Siliciumtetrachlorid, in Alkohol und Chloroform ist es schwer löslich, in den übrigen vorher angeführten Lösungsmitteln unlöslich. Das spezifische Gewicht des Vanadintetrafluorids wurde unter Toluol bei 23° zu 2,9749 bestimmt.

Bei dem Versuch, den Schmelzpunkt des Tetrafluorids auf die übliche Weise im Oelbad zu bestimmen, zeigte es sich, daß die Substanz bei ca. 200° anfängt, das Glas rotbraun zu färben; es tritt also eine Zersetzung, resp. eine Umsetzung mit dem Glas ein. Bei 325° fand eine heftige Gasentwicklung statt, die das kleine Schmelzpunktröhrchen zertrümmerte. Um eine Erklärung für diese Erscheinungen

zu erhalten, wurde das Verhalten des Vanadintetrafluorids bei höheren Temperaturen im Stickstoffstrom geprüft. Bei ca. 325° begann das Tetrafluorid sich zu zersetzen. In der mit Alkohol-Kohlensäure gekühlten Vorlage konnte ein weißer kristallisierter Körper isoliert werden, dessen Lösung Kaliumpermanganat nicht entfärbte, das Vanadin also in seiner 5wertigen Form enthielt. Dieses weiße Produkt konnte später als Vanadinpentafluorid identifiziert werden. Als Rückstand hinterblieb reines Vanadintrifluorid; oberhalb 325° zerfällt also das Vanadintetrafluorid in Vanadintrifluorid und Vanadinpentafluorid.

4. Darstellung von Vanadinoxidifluorid.

Die Darstellung des Vanadinoxidifluorids ist vollkommen analog der Darstellung des Vanadintrifluorids (l. c. T. III 2). Man erhitzt zunächst langsam auf $150\text{--}200^{\circ}$, um eine Zersetzung zu vermeiden; nach $1\text{--}1\frac{1}{2}$ Stunden geht man mit der Temperatur auf $600\text{--}700^{\circ}$ und hält das Platinrohr etwa 6 Stunden auf dunkler Rotglut. Nachdem man im Flußsäurestrom hat erkalten lassen, vertreibt man die überschüssige Flußsäure durch den Stickstoffstrom. Das Produkt im Schiffchen ist gelb; ein Sublimat ist nur in geringen Mengen vorhanden. Ausbeute 94% .

Die Analyse wurde ebenfalls genau wie bei dem Vanadintrifluorid ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

I. $1,2760$ g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten $24,3$ ccm $n/_{10}$ KMnO_4 (lg. F = $0,00065$).

200 ccm Lösung ergaben $0,5060$ SiF_4 .

Für VOF_2 :

Ber.: V 48,60; F 36,18.

Gef.: V 48,69; F 36,08.

II. 0,9817 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung
verbrauchten 18,63 ccm KMnO_4 (lg. F = 0,00065).

200 ccm Lösung ergaben 0,3874 g SiF_4 .

Für VOF_2 :

Ber.: V 48,60; F 36,18.

Gef.: V 48,51; F 35,94.

Das Vanadinoxidfluorid ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und den übrigen früher genannten Lösungsmitteln; etwas löslich ist es in Aceton.

Das spezifische Gewicht wurde unter Toluol bestimmt und ergab bei 19° den Wert 3,3956.

5. Darstellung von Vanadinoxyltrifluorid aus Vanadinoxyltrichlorid.

Die Methode der Darstellung des Vanadinoxyltrifluorids aus Vanadinoxyltrichlorid ist genau die gleiche wie bei Vanadintetrafluorid. Man kocht 2 g VOCl_3 mit 10 g wasserfreier Flußsäure 2—3 Stunden am Rückflußkühler bis jede Spur einer Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Es ist notwendig, die Einwirkung der Flußsäure lange andauern zu lassen, da das Vanadinoxyltrifluorid hartnäckig Chlor zurückbehält. Die Temperatur von 30 — 40° , die für die Darstellung des Vanadintetrafluorids von Bedeutung ist, braucht nicht genau innegehalten zu werden. Man erwärmt am besten gegen Ende der Reaktion auf 60 — 70° . Ausbeute 98% .

Für die Darstellung in größeren Mengen gelten ebenfalls die Vorschriften, die unter T. III 3 angegeben sind, nur ist ein großer Ueberschuß von wasserfreier Flußsäure notwendig. 40 g VOCl_3 brauchen zu ihrer vollständigen Umsetzung etwa 120 g wasserfreie Flußsäure. Die Reaktion ist erst nach $4\frac{1}{2}$ Stunden beendet.

Die Analyse des erhaltenen Produkts wurde genau wie bei Vanadintetrafluorid ausgeführt.

I. 0,7213 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 10,43 ccm n_{10} KMnO_4 (lg. F = 0,04576).

200 ccm Lösung ergaben 0,3594 g SiF_4 .

Für VOF_3 :

Ber.: V 41,16; F 45,95.

Gef.: V 41,00; F 45,38.

II. 0,9381 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 13,59 ccm n_{10} KMnO_4 (lg. F = 0,04576).

200 ccm Lösung ergaben 0,4695 g SiF_4 .

Für VOF_3 :

Ber.: V 41,16; F 45,95.

Gef.: V 41,08; F 45,59.

Das Produkt ist gelblich weiß, sehr hart und scheidet sich in Krusten ab. Es ist äußerst hygroskopisch, zerfließt an der Luft zu einer braungelben Lösung. Glas wird von Vanadinoxytrifluorid bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen sofort unter Abscheidung von rotem Vanadin-pentoxyd angegriffen. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Phosphoroxychlorid löst es leicht unter Gasentwicklung. Die Lösung ist bordeauxrot gefärbt (Unterschied von Vanadintetrafluorid). In Chloroform und Essigsäureanhydrid ist es beim Kochen löslich, schwer

löslich in Phosphortrichlorid und Arsentrichlorid, unlöslich in den übrigen angegebenen Lösungsmitteln. Bei der Schmelzpunktsbestimmung zersetzt sich das Vanadinoxytrifluorid bei 132° mit dem Glas unter Abscheidung von rotem Vanadin-pentoxyd. Die Substanz wurde allmählich schwarz, schmolz bei ca. 300° und siedete bei 480° . Vanadinoxytrifluorid sublimiert im Sauerstoffstrom bei 132° . Das spezifische Gewicht wurde ebenfalls unter Toluol bestimmt und ergab bei $20,5^{\circ}$ den Wert 2,4591.

6. Darstellung von Vanadinoxytrifluorid aus Vanadintrifluorid und Sauerstoff.

Ebenso wie das Vanadintrichlorid im Sauerstoffstrome restlos in Vanadinoxytrichlorid übergeht, läßt sich das Vanadintrifluorid leicht unter Einwirkung von Sauerstoff in Vanadinoxytrifluorid überführen.

Zur Darstellung benutzt man mit Vorteil folgende Apparatur: Ein einseitig geschlossenes Platinrohr (7 cm lang, 1,2 cm weit) trägt an seiner erweiterten Oeffnung einen Schliff, auf welchen ein Helm mit einem 12 cm langen Sublimierrohr aus Platin paßt. Das Sublimierrohr ist auf 8 cm seiner Länge mit einer Bleischlange zur Kühlung umgeben, in seine obere Oeffnung ist ein T-Stück aus Platin mit Siegelack eingedichtet, dessen einer Schenkel eine Vorlage aus Glas mit Trockenrohr trägt. Durch den senkrechten zweiten Schenkel ist ein enges Platinröhrchen mittels Gummidichtung bis auf den Boden des einseitig geschlossenen Platinrohres geführt. In dieses Platinrohr werden 2 g Vanadintrifluorid gebracht und durch das enge Platinröhrchen trockener Sauerstoff in ziemlich lebhaftem Strome eingeleitet.

Man beginnt nach 5 Minuten mit dem Erwärmen, indem man die Vorlage mit Eis-Kochsalz gut kühlt. Die Reaktion tritt erst bei Rotglut ein. Man sublimiere nicht zu schnell, damit nicht zu viel Vanadinoxytrifluorid mit dem Sauerstoffstrom in die Vorlage gerissen wird. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden ist alles Vanadintrifluorid in Vanadinoxytrifluorid übergeführt, das sich in dem Sublimierrohr zum größten Teile unter der Bleischlange als gelblich weiße, sehr harte Kruste abgesetzt hat. Im Rückstand findet sich gewöhnlich wenig Vanadinpentoxyd (1–1,6%), in der Vorlage hat sich mitgerissenes Vanadinoxytrifluorid abgesetzt. Ausbeute 98%.

0,8181 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 11,58 ccm KMnO_4 (lg. F = 0,04576).

200 ccm Lösung ergaben 0,4004 g SiF_4 .

Für VOF_3 :

Ber.: V 41,1; F 45,95.

Gef.: V 41,1; F 45,62.

7. Darstellung von Vanadinpentafluorid aus Vanadintetrafluorid.

Die Beobachtungen, welche beim Erhitzen des Vanadintetrafluorids im Stickstoffstrom gemacht waren, zeigten den Weg für die Darstellung des Vanadinpentafluorids.

9 g Vanadintetrafluorid werden unter Abschluß von Feuchtigkeit in ein 60 cm langes, 0,7 cm weites Platinrohr gefüllt, welches sich in einem elektrischen Ofen (220 V., 9 Amp.) befindet. Dieser Ofen ist vor dem Eindringen der Substanz mit Hilfe von Regulierwiderständen mit einem Thermoelement in dem Intervall von 200–700° geacht.

Ueber das 6—7 cm aus dem Ofen herausragende Ende des langen Platinrohres ist ein kürzeres, 25 cm weites Rohr derselben Art als Vorlage geschoben und mit einem Kupferrohr gut gedichtet. Dieses Rohr dient zur Aufnahme des entstehenden Vanadinpentafluorids und ist mit einem Kühler aus Glas versehen, der während des ganzen Verlaufs der Reaktion mit Alkohol-Kohlensäuremischung gefüllt ist. Durch ein Trockenrohr ist die Apparatur vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Der nach T. III 2 von Sauerstoff befreite und gut getrocknete Stickstoffstrom wird zunächst ohne Erwärmen über das Vanadintetrafluorid geführt, um die Luft vollkommen aus dem Apparat zu vertreiben. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde schaltet man den Strom ein und geht mit der Temperatur des Ofens durch Regulieren des Widerstandes langsam auf 300° . Ein plötzliches, starkes Erwärmen bewirkt oft das Herausschleudern des sehr fein pulverigen Vanadintetrafluorids. Der Zerfall tritt bei 325° ein, doch ist bei dieser Temperatur die Bildung von Vanadinpentafluorid noch äußerst gering. Man geht daher langsam auf 650° und hält den Ofen etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden bei dieser Temperatur. Der Stickstoffstrom darf nicht zu schnell sein (ca. 20 Blasen pro Minute), damit kein Vanadinpentafluorid verloren geht; die Alkohol-Kohlensäuremischung ist stets auf -79° zu halten.

Nach 3 Stunden läßt man im Stickstoffstrom erkalten, ohne die Kühlung der Vorlage zu unterbrechen; das weite Platinrohr wird abgenommen und der Inhalt, möglichst noch kalt, unter Abschluß von Feuchtigkeit in ein Platingeß mit eingeschliffenem Kupferstopfen gefüllt. Das Produkt ist rein weiß; als Rückstand im Rohr bleibt grüngelbes, vollkommen

einheitliches Vanadintrifluorid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Analyse, welche genau wie bei Vanadintetrafluorid ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

I. 0,7851 g Subst. in 250 ccm gelöst; 100 ccm Lösung verbrauchten 19,32 ccm n_{10} KMnO_4 (lg. F = 0,05441).

150 ccm Lösung ergaben 0,4164 g SiF_4 .

Für VF_5 :

Ber.: V 34,96; F 65,04.

Gef.: V 35,60; F 64,41.

II. 0,9121 g Subst. in 200 ccm gelöst; 100 ccm Lösung verbrauchten 22,35 ccm n_{10} KMnO_4 (lg. F = 0,05441).

150 ccm Lösung ergaben 0,4850 g SiF_4 .

Für VF_5 :

Ber.: V 34,96; F 65,04.

Gef.: V 35,45; F 64,58.

Das Vanadinpentafluorid ist die einzige, bis jetzt bekannte Vanadinverbindung, bei welcher 5 Halogenatome an ein Vanadinatom gebunden sind. In seinen Eigenschaften unterscheidet es sich daher auch wesentlich von den übrigen Halogeniden; es ist ein rein weißes Produkt, das schon bei Zimmertemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzt. An feuchter Luft färbt es sich infolge von Bildung von Vanadinoxyfluoriden gelb, man bewahrt es deshalb bei 0° in einem gut verschlossenen Platinröhrchen auf. Glas wird langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von roter Vanadinsäure angegriffen. In Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Ligroin ist es mit gelber bis rotgelber Farbe leicht löslich, Toluol und Aether werden zersetzt unter Bildung einer grünen Lösung; der Rückstand

ist schwarz. Im Schwefelkohlenstoff ist Vanadinpentafluorid unlöslich; sein spezifisches Gewicht wurde unter dieser Flüssigkeit bei 19° zu 2,1766 gefunden. Erhitzt man Vanadinpentafluorid im geschlossenen Glasröhrchen (Schmelzpunktröhrchen), so tritt, selbst oberhalb 200° noch kein Schmelzen ein. Dabei reagiert die Substanz aber überaus rasch und energisch mit den Wänden des Röhrchens, rotes Vanadinpentoxyd und Siliciumtetrafluorid bildend, welches das Röhrchen zum Springen bringt.

Der Siedepunkt des Vanadinpentafluorids wurde nach der von A. Smith u. A. W. C. Menzies¹ beschriebenen Methode in Paraffinöl bestimmt und bei 758 mm zu $111,2^{\circ}$ (korr.) gefunden.

1. C. Bl. 1910 II, 1435; I. Anm. Chem. Soc. 32, 897—995.

Vorstehende Arbeit wurde im Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Otto Ruff für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir jederzeit gewährte liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 21. Dezember 1885 wurde ich, Herbert Herman Lickfett, zu Löbau Westpr. als Sohn des Kaufmanns Oscar Lickfett und seiner Gattin Louise geb. Priebe reformierten Bekenntnisses geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu St. Petri und Pauli in Danzig und erhielt im Jahre 1905 das Zeugnis der Reife. Nach einem Studium von 12 Semestern an der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig und der Kaiser Wilhelms-Universität zu Straßburg i. E. erwarb ich mir im März 1911 den Grad eines Diplom-Ingenieurs.



Kabakma

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II 26707

Politechniki Gdańskiej