

Stickstoffvanadium in Chlor; es ist eine tief rothbraune Flüssigkeit, die bei 154° kocht und beim Destilliren, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, Chlor abgibt. Wasser bildet damit vanadinige Säure, Alkohol und Aether werden heftig angegriffen.

Versuche, das Tetrachlorid mit Brom zu verbinden, führten zu negativem Resultat.

Das Trichlorid, eine feste, dem Chromchlorid ähnliche Verbindung, entsteht beim Erhitzen des Tetrachlorids oder bei langsamem Zersetzung des höheren Chlorids an der Luft. Wasserstoff reducirt das Trichlorid zu VCl_2 , endlich zu Metall.

Das Dichlorid bildet grüne glimmerartige Tafeln, sie setzen sich in Röhren ab, durch die bei höherer Temperatur Tetrachlorid und Wasserstoff geleitet wurde.

Da Stickstoffvanadium selbst bei sehr langem Erhitzen im Wasserstoff nur einen Theil des Stickstoffs abgab, und die Sauerstoffverbindungen so schwer reducirend sind, wurde das Metall aus dem Chlorid dargestellt. Es musste dies in Platin und bei völligem Abschluss von Sauerstoff vorgenommen werden, da Vanadin leicht Glas angreift und bei höherer Temperatur begierig Sauerstoff absorbiert.

Auf diese Weise wurde Vanadin als grauweisses krystallinisches Pulver erhalten. Dasselbe oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, es zerlegt das Wasser nicht und kann selbst bei starker Rothglühhitze weder geschmolzen noch verflüchtigt werden. Es oxydirt sich beim langsamen Erwärmen zu V_2O , bei schnellem Erhitzen zu V_2O_5 .

Vanadin besitzt das spec. Gewicht 5,5, wird von Salzsäure nicht angegriffen, dagegen gelöst durch heiße Schwefelsäure.

In Chlor erhitzt giebt es Tetrachlorid; beim Erhitzen im Stickstoff Stickstoffvanadium und Pentoxyd im Sauerstoff.

155. J. A. Wanklyn: Ueber die Producte der successiven Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther.

In einer bemerkenswerthen Abhandlung, welche im Jahre 1866 in den Philos. Transact. erschien, beschreiben Frankland und Dupper die Producte, welche sie bei der successiven Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther erhalten haben. Die chemische Geschichte dieser Producte, wie sie von jenen Forschern beschrieben worden ist, ist nichtsdestoweniger vollständig entstellt durch die falsche Annahme, dass Wasserstoff bei Einwirkung des Metalls auf den Aether entwickelt werde.

Im Jahre 1840 haben Löwig und Schweitzer gezeigt, dass Kalium aus dem Essigsäureäthyl- und methyläther keinen Wasserstoff

abscheidet. Die Richtigkeit dieser Beobachtung habe ich bestätigt, und durch eine umfangreiche Reihe von Experimenten mit verschiedenen Aethern habe ich gezeigt, dass niemals Wasserstoff ein Product der Einwirkung der Alkalimetalle auf die Aether ist.

Meine Abhandlung, welche diese Untersuchungen enthält, wurde in der letzten Sitzung der British Association zu Norwich gelesen und erschien im Januarheft 1869 von Liebig's Annalen.

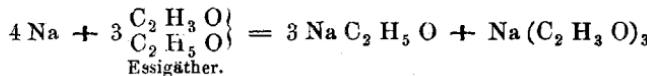
Am Schluss dieser Abhandlung versprach ich die wahre chemische Geschichte der Producte zu liefern, die Frankland und Duppia erhielten.

Aus der Abhandlung von Frankland und Duppia in den Philos. Transact. ersieht man, dass sie die folgenden Producte erhalten haben:

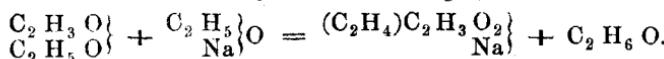
- A. $C_8 H_{14} O_3$
- B. $C_{10} H_{18} O_3$
- Buttersäureäther,
- Capronsäureäther,

beide Aether mit wenig Essigäther und beträchtlichen Mengen von gewöhnlichem Aether. Das schon angedeutete Problem ist daher, wie diese Producte zu deuten sind.

Wie ich schon gezeigt habe, ist die Reaction zwischen Natrium und Essigäther folgende:



Augenscheinlich ist diese Reaction nicht von irgend einer anderen Art einer direkten Einwirkung zwischen Metall und Aether begleitet, aber eine secundäre Reaction zwischen einem Ueberschuss von Essigäther und dem Natriumäthylat findet in folgender Weise statt:



so dass das Acetat von Aethylennatrium und Alkohol die entstehenden Producte sind. Es ist in der That eine Art der Darstellung eines der Salze der neuerdings beschriebenen organometallischen Radikale.

In der That hängt der Grad, bis zu welchem Natriumäthylat, welches bei der direkten Einwirkung von Natrium auf Essigäther entsteht, in Acetat von Aethylennatrium umgewandelt wird, von den genauen Bedingungen des Versuches ab.

Die Producte von Natrium auf Essigäther sind also

direkt { Natriumäthylat,
 { Natriumtriacetyl,

indirekt { Essigsäureäthylenatrium,
 { Alkohol,

und diese Substanzen zusammen mit dem Ueberschuss des Essigäthers bilden die gelbe, bienenwachsähnliche Masse, wie das Product so

glücklich von Frankland und Dupp^a in ihrer Abhandlung bezeichnet wird.

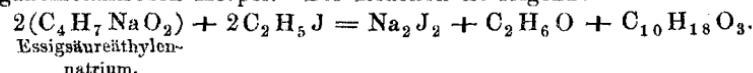
Bei Einwirkung von Jodäthyl auf diese Masse entstehen die folgenden Produkte aus deren verschiedenen Bestandtheilen:

Natriumäthylat gibt gewöhnlichen Aether,

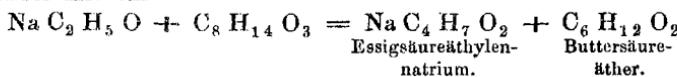
Natriumtriacetyl gibt . . . A. ($C_8 H_{14} O_3$)

Essigsäureäthylenatrium gibt B. ($C_{10} H_{18} O_3$).

Die erste dieser Umsetzungen ist genügend bekannt und bedarf keiner Auseinandersetzung. Die zweite wurde ursprünglich von Geuther beobachtet, welcher $C_8 H_{14} O_3$ aus reinem Natriumtriacetyl und Jodäthyl erhielt. Die dritte ist neuerdings von mir beobachtet worden, im Laufe meiner Untersuchungen über die neue Klasse der organometallischen Körper. Die Reaction ist folgende:

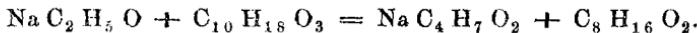


Die Verbindung A = $C_8 H_{14} O_3$ ist ein Oel und hat den hohen Siedepunkt von $195^{\circ} C$, sie wird in Berührung mit mehr oder weniger Natriumäthylat gebildet und wirkt wiederum auf Natriumäthylat in folgender Art ein:



Diese Reaction ist von Geuther ausgeführt, der schon veröffentlicht hat, dass er aus A = $C_8 H_{14} O_3$ (welches er rein hatte) und Natriumäthylat eine bedeutende Quantität Buttersäureäther erhalten habe.

Bei einer genau parallelen Einwirkung auf B denke ich den Capronsäureäther zu erhalten.



Die Verbindung B. unterscheidet sich von A. nur durch $2CH_2$ und ist derselben in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich, da sie sich leicht in ein Carbonat und ein Keton beim Behandeln mit Barytwasser spalten lässt.

Man sieht so, dass ich einerseits die Entstehung von Buttersäure- und Capronsäureäther zugebe, dagegen die Bildung der Frankland- und Dupp^a'schen Körper: Aethylnatriumacetat und Aethyldinatriumacetat bestreite, welche, ebenso wie der von jenen hervorragenden Chemikern erwähnte Wasserstoff, in das Reich der chemischen Mythe gehören.