

234. B. W. Gerland: Ueber einige Verbindungen des Vanadins.

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die schönen Untersuchungen Roscoe's haben in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Vanadium gelenkt. Seitdem sind seine Verbindungen Handelsartikel geworden; die Technik hat sie bereits mit Vortheil zur Erzeugung des Anilinschwarz verwandt und ihre merkwürdigen Eigenschaften lassen zuversichtlich andere Benutzung erwarten. Das Vanadium wird nun auch das Interesse der Chemiker um so mehr in Anspruch nehmen, als es bis vor Kurzem vernachlässigt war. Unter diesen Umständen hoffe ich Nachsicht für die Mittheilung unvollendeter Arbeiten zu finden.

I. Sulfate des Vanadtetroxyds.

1a) $\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Unlösliche Form.

Die Lösung des Vanadpentoxys in Schwefelsäure bei Gegenwart von Reductionsmitteln wie Schwefligsäure, Oxalsäure, Salzsäure oder Alkohol hinterlässt beim Abdampfen einen blauen Syrup, aus welchem bei weiteren Erhitzen, oder besser auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure das Salz in lichtblauen, sehr feinen Nadeln abgeschieden wird; während in der sauren Mutterlauge nur sehr wenig Vanad gelöst bleibt. Letztere wird möglichst vollständig abgegossen, der Krystallbrei unter Vermeidung von Erwärmung mit Wasser gemischt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser oder vortheilhafter mit verdünntem Alkohol gewaschen. Zwischen Filtrirpapier gepresst und längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet wurde die Verbindung analysirt.

	Verlangt für		
	$\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3$,	$\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_2$,	
Gefunden.	$3\text{H}_2\text{O}$.	$4\text{H}_2\text{O}$.	
SO_3	51.48	52.10	50.14
Va_2O_4	35.21	36.17	34.81
H_2O (Verlust bei 100°)	3.58	13.31	11.73
H_2O (Differenz)	9.73		15.05
	100.00	100.00	100.00

Das Gewicht wird nach 24ständigem Trocknen im Luftbad bei 100° noch nicht constant. Die Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat aus der Lösung des Rückstandes in mit Salzsäure versetztem Wasser mittels Chlorbarium gefällt. Das Filtriren des Bariumsulfates ist sehr schwierig, da es trotz längerer Digestion im Wasserbad durch das Filter geht; Befeuchten desselben mit Salmiaklösung verhindert jedoch dieses. Nach dem Auswaschen ist das Bariumsulfat frei von Vanad. Aus dem Filtrat wurde das Barium mittels Schwefelsäure gefällt und

in der klaren Lösung das Vanadtetroxyd mit Permanganatlösung volumetrisch bestimmt.

Aus obigen Zahlen ergiebt sich das Verhältniss: $\text{Va}_2\text{O}_3 : 3.04\text{SO}_3$. Dagegen lässt die Analyse Zweifel über den Wassergehalt zwischen 3 H_2O und 4 H_2O , die ich durch weitere Versuche zu lösen suche. Wahrscheinlich entspricht die Formel: Va_2O_4 , 3 SO_3 , 4 H_2O der Verbindung, von welcher ein Theil des Wassers bereits an trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur abgegeben wird.

Diese Krystallchen lösen sich in kaltem Wasser nur sehr langsam und noch weniger wirkt verdünnter Alkohol auf dieselben; dagegen werden sie von heissem Wasser rasch aufgenommen. Der Luft ausgesetzt zerfliessen sie zu einer honigartigen, blauen Masse.

b) Va_2O_4 , 3 SO_3 , 15 H_2O . Lösliche Form.

Diese Verbindung wird erhalten durch Behandlung der zum Syrup abgedampften Lösung der Krystalle mit starkem Alkohol und ebenso aus der freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung, wie sie oben zur Darstellung der Krystallchen benutzt wurde. Sie muss stark eingedampft, (jedoch nicht bis zur Ausscheidung festen Salzes) und alsdann mit concentrirtem Alkohol übergossen werden. Dieser nimmt die überschüssige Schwefelsäure und wenig der Vanadverbindung auf. Nach wiederholter Behandlung und Durchkneten mit frischen Mengen von Alkohol nimmt letzterer keine blaue Farbe mehr an, enthält aber immer unbestimmbare Mengen von Schwefelsäure. Das Sulfat bleibt als durchsichtige Masse von Wachsconsistenz, die sich durch längeres Verweilen über Schwefelsäure nicht ändert, zurück.

Die Analyse des so getrockneten Salzes ergab:

Gefunden.

H_2O	Verlust bei 100° in 24 Stunden	21.74	
-	- - in 3 -	0.39	
-	- 125° in 12 -	3.06	
-	- - in 3 -	0.17	Die Formel
im Rückstand (Differenz)	14.98		$\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
		40.34	verlangt
Va_2O_4	24.78	39.91	
SO_3	34.88	24.62	
	100.00	35.47	
		100.00	

Es entsteht beim Trocknen dieses Salzes und längerem Erwärmen auf 125° nicht die früher beschriebene Verbindung; der Rückstand enthält über 5 Mol. H_2O und ist auch noch in kaltem Wasser und in verdünntem Alkohol rasch löslich. Die Lösungen beider Salze in Wasser verhalten sich aber in jeder Beziehung gleich.

Es ist mir nicht gelungen, aus diesen Lösungen Krystalle zu erhalten, weder durch langsames Verdunsten derselben über Schwefel-

säure, noch auch durch Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure oder durch vorsichtiges Uebergießen mit Alkohol.

Die Lösung des Sulfates wird auf Zusatz von Ammoniumvanadat stark dunkelgrün, bleibt aber in der Kälte klar; beim Kochen dagegen entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich als harte, spiegelnde Kruste fest an die Gefäßwand legt, während die Flüssigkeit heller wird; Na_2HPO_4 erzeugt mit der Sulfatlösung einen voluminösen, graublauen Niederschlag, der leicht vom Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie von Essigsäure gelöst wird; K_2CrO_4 bildet einen gelbbraunen Niederschlag.

Mit Kaliumsulfat verbindet sich das Vanadsulfat zu einem leicht löslichen Doppelsalz; die Lösungen von 1 Mol. $\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3$ und 1 Mol. K_2SO_4 trocknen über Schwefelsäure zu einem klaren Syrup ein, aus welchem sich nach vielen Tagen ein hellblaues Pulver abscheidet. Kaltes Wasser löst dasselbe nur sehr langsam; verdünnter Alkohol wirkt noch weniger und entzieht ihm das Vanad nicht. Mit der Untersuchung dieser Verbindung bin ich noch beschäftigt.

Das unlösliche Vanadsulfat oder das lösliche, bei 125° getrocknet, gab, in einem dünnen Reagensglas längere Zeit in kochende Schwefelsäure oder schmelzendes Blei getaucht, langsam Wasser ab, das wenig Schwefelsäure enthält; jedoch blieben die Proben beider nach mehrstündigem Verweilen bei dieser Temperatur (330°) noch vollständig in Wasser löslich. Werden dieselben, oder die Lösung, aus welcher sie dargestellt sind, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und einige Zeit gekocht, so scheidet sich ein schweres Pulver von hell graugrüner Farbe ab, welches die folgende Verbindung ist:

2a) $\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3$. Unlösliche Modification. Auf die beschriebene Weise dargestellt, bildet sie mikroskopische Krystalle; diese sind vollständig unlöslich in kaltem Wasser, auch Monate lange Digestion damit bewirkt keine Änderung. Erst nach sehr lange fortgesetztem Kochen mit Wasser nimmt dasselbe eine schwach blaue Farbe an. Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure beschleunigt die Einwirkung in sehr geringem Grade. Mit wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzt, tritt in ca. 12 Stunden vollständige Lösung ein; dagegen bildet sich bei Anwendung von mehr Wasser in der blauen Lösung ein grüner Niederschlag. Alkalien in verdünnter Lösung zersetzen die Krystalle rasch unter Abscheidung von braunem Hydroxyd, das sich auf Zusatz von Säuren leicht löst.

Die folgenden 3 Analysen sind mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt. No. 1 und 2 waren über Schwefelsäure getrocknet, No. 3 bei 100° . Bei No. 1 wurde das Sulfat durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure in Lösung gebracht, mit Chlorbarium ausgefällt und das Bariumsulfat wie oben behandelt. Im Filtrat wurde nach Entfernung des überschüssig zuge-

setzten Bariums mittels Schwefelsäure und Filtration das Venadtetroxyd durch Titriren mit Permanganat bestimmt. Bei No. 2 und 3 wurde das gewogene Sulfat durch Glühen in das Pentoxyd übergeführt und aus dem Gewichte desselben der Gehalt an Vanadtetroxyd berechnet.

	1	2	3	Der Formel $\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ entspricht
SO_3	49.52	—	—	48.99
Va_2O_4	50.80	50.18	51.22	51.01
Verlust bei 100°	0.18	—	—	—
	100.50			100.00

b) $\text{Va}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3$. Lösliche Form. Wie bereits angeführt, wird das unlösliche Sulfat beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 130° während mehrerer Stunden zu einem prachtvoll blauen Syrup gelöst. Derselbe mischt sich leicht mit Wasser und wird durch dasselbe beim Kochen nicht zersetzt, dagegen bei höherer Temperatur unter Druck. In Alkohol ist der Syrup löslich. Durch Verdampfen über Schwefelsäure wird die Verbindung in Form eines blauen, durchsichtigen Gummis erhalten. Die wässrige Lösung giebt mit Ammoniumvanadat, Natriumphosphat und Kaliumchromat dieselben Reactionen wie sie oben beim saurem Sulfat beschrieben sind.

Sämtliche Vanadsulfate werden bei dunkler Rothgluth zersetzt, wie bereits bekannt entweichen Schwefelsäure und Schwefligesäure, während Vanadpentoxyd zurück bleibt, das bei etwas höherer Temperatur schmilzt. Mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen lösen sie sich in demselben unzersetzt auf und erst bei heller Rothgluth nach längerer Zeit bilden sie Vanadpentoxyd.

Über die Constitution der aufgeföhrten Sulfate werden weitere Untersuchungen Aufschluss geben. Es ist wahrscheinlich, dass die unter 1) beschriebenen saure Sulfate des Vanadyls sind:

- a) $\text{H}_2(\text{V}_2\text{O}_2)^{\text{IV}}, \text{O}_6, 3\text{SO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$.
- b) $\text{H}_2(\text{V}_2\text{O}_2)^{\text{IV}}, \text{O}_6, 3\text{SO}_2, 14\text{H}_2\text{O}$.

Die letzteren: Neutrale Sulfate des Vanadyls
 $(\text{Va}_2\text{O}_2)^{\text{IV}}, \text{O}_4, 2\text{SO}_2$.

Die Analyse des von Berzelius als „Zweifach schwefelsaures Vanadoxyd“ beschriebenen Salzes ergiebt dasselbe Verhältniss zwischen Va_2O_4 und SO_3 , welches obigem normalen Varadylsulfat ($\text{Va}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_4, 2\text{SO}_2$) entspricht; aber die angegebenen Eigenschaften und namentlich die Krystallisirbarkeit habe ich in keinem Falle beobachten können.

II. Metavanadsäure.

Dieses prachtvolle Präparat erhielt ich vor längerer Zeit aus den gelben Krystallen (Journ. f. prakt. Chemie 1871, 4, S. 40), welche sich beim Kochen der Lösung des natürlichen vanadsauren Kupfer

in wässriger schwefliger Säure abschieden, durch Behandeln derselben, nachdem die Luft theilweise Oxydation bewirkt hatte, mit schwefliger Säure und Wasser. (Proceedings of the Manchester Lit. and Phil. Soc. 1873, S. 50). Es ist mir gelungen, dasselbe nach anderen und einfacheren Methoden darzustellen. Die prachtvolle, goldgelbe bis orange Farbe mit dem lebhaften Glanz erhält man am besten nach folgendem Verfahren. Eine Lösung von Kupfersulfat mit Chlorammonium im Ueberschuss wird so lange mit einer Lösung von Ammoniumvanadat versetzt, bis der Niederschlag anfängt bleibend zu werden, darauf erhitzt, wenn bei ungefähr 75° die Abscheidung der lebhaft glänzenden, goldgelben Flitter beginnt. Dieselbe schreitet langsam fort, bis im Laufe einiger Stunden alles Vanad, bis auf Spuren, die in Lösung bleiben, sich in dieser Form abgeschieden hat. Die Schönheit und Farbe des Produktes hängt von Umständen ab; grössere Mengen Lösung (ca. 4 Lit.) und langsames Erwärmen geben die schönste Bronze. Gewöhnlich ist diese verunreinigt durch etwas Kupfersalz und amorphe Vanadsäure (gebildet durch Ueberhitzen am Rande und Boden der Schale). Man reinigt sie durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure, Waschen mit Wasser und Trocknen (2). Sehr häufig haftet der Metavanadsäure eine kleine Menge Ammoniak, trotz anhaltender Digestion in dem sauren Bade, hartnäckig an; die unter 2 analysirte Probe enthielt selbst nach wiederholtem Ausziehen mit Säuren noch genug davon, um beim Erhitzen durch den Geruch bemerkbar zu werden. Dieser Umstand erklärt den kleinen Ueberschuss an Wasser, welcher bei den Analysen durch Glühverlust gefunden wurde. — Bei Anwendung verdünnter Lösungen, namentlich von Kupfernitrat mit Salmiak, und raschem Erhitzen schied sich die Metavanadsäure in viel kleineren Schüppchen von weniger schöner Farbe und geringerem Glanze aus. Diese widerstehen der Einwirkung reducirender Agentien und der kohlensauren Alkalien ungleich besser; so dass stundenlanges Kochen mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat oder mit verdünntem Ammoniak keine merkliche Lösung verursachten (3). — Die Verbindung wird auch erhalten durch Fällung einer Kupfersalzlösung mit einer solchen des metavanadsauren Ammoniums oder des sauren (rothen) vanadsauren Natriums, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Niederschlag (welcher wesentlich aus $Cu_2Va_2O_8$ besteht mit einem kleinen Ueberschuss von Vanadsäure) und Erwärmen des Filtrats. Bei 75° erscheinen die Schüppchen wie bei den beschriebenen Bereitungsweisen. Das gelbbraune Filtrat vom Kupferniederschlag enthält stets, selbst bei grossem Ueberschuss von Vanadat, etwas Kupfer, und dieses scheidet sich mit der Metavanadsäure aus, kann aber, wie angegeben, leicht durch Behandlung mit verdünnten Säuren entfernt werden (4). Anstatt Kupfersalz kann Zinksalz verwandt werden und wahrschein-

lich auch jedes Metallsalz, das mit Vanadaten schwer lösliches Orthovanadat bildet und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht durch Ammoniak gefällt wird.

Die folgenden Analysen wurden in der Art ausgeführt, dass die im Wasserbad getrocknete Substanz gewogen, der Glühverlust als Wasser, der Rückstand als Vanadpentoxyd in Rechnung gebracht wurde. Nur bei (1), welches aus unreinen Materialien dargestellt war, wurde das Vanadpentoxyd mit Natriumcarbonat geschmolzen, die Lösung der Schmelze von etwas unlöslichem Rückstand, der aus Kalk und Eisenoxyd bestand (0.21 pCt.), abfiltrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei gefällt. Aus dem vanadsauren Blei wurde die Vanadsäure mittels Schwefelsäure und Alkohol abgeschieden und nach dem Eindampfen und Glühen als Vanadpentoxyd gewogen.

	Gefunden.				Der Formel H_2VaO_3 entspricht
	1	2	3	4	
Wasser (Glühverlust)	8.73	9.12	9.22	9.34	8.97
Vanadpentoxyd . .	91.06	90.88	90.78	90.66	91.03
Kalk und Eisenoxyd	0.21	—	—	—	—
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Um Aufschluss über die Bildung der Metavanadsäure zu erhalten, habe ich verschiedene Versuche angestellt, die ich fortsetzen werde. Die folgenden Ergebnisse will ich jedoch mittheilen, da sie von Interesse sind.

Das Filtrat vom Kupferorthovanadat behält die Eigenschaft beim Erhitzen Metavanadsäure abzuscheiden für einige Tage, unterliegt aber darauf einer Umsetzung ohne Änderung der Farbe, so dass es von Tag zu Tag weniger Flitter liefert und nach Verlauf von 8—10 Tagen auch beim Kochen klar bleibt.

Die frisch bereitete Lösung, in flachen Schalen bei niederer Temperatur rasch verdunstet, hinterlässt einen krystallinischen Rückstand; dieser bildet mit kaltem Wasser eine klare Lösung, aus welcher sich beim Erhitzen die unlösliche Metavanadsäure abscheidet.

Dieselbe Lösung der Dialyse unterworfen, hatte in 5 Tagen die Salze bis auf Spuren abgegeben, während nur wenig Vanadsäure das Pergamentpapier durchdrungen hatte. Die Vanadsäure war in einem neuen, löslichen Zustand zurückgeblieben. Beim Erhitzen blieb die Lösung klar; erst nach starkem Eindampfen setzte sie rothe, amorphe Vanadsäure ab. Ich hoffe meine in dieser Richtung fortgesetzten Arbeiten werden mich bald in den Stand setzen, der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Die Metavanadsäure besitzt Eigenschaften, welche sie als Substitut der echten Goldbronze empfehlen. Mit der nöthigen Vorsicht kann sie leicht von prachtvoller Farbe und lebhaftem Glanze darge-

stellt werden, die der echten Goldbronze wenig oder gar nicht nachstehen; dabei ist sie unveränderlich an der Luft, deckt sehr gut und wird nach den beschriebenen Methoden als sehr leichtes, feines Pulver erhalten, das sich leicht mit Gummi oder Firnissen verreiben lässt. Da nun auch seit Kurzem der Preis der Vanadpräparate ermässigt ist, so sind Versuche die Metavanadsäure als Goldbronze zu verwerten jedenfalls anzuempfehlen.

Macclesfield, Mai 1876.

235. H. Vohl: Ueber den Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Juni, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten IX, S. 456 macht W. Weith in seiner Abhandlung über das Methenyldiphenyldiamin folgende Anmerkung:

„Zur Prüfung auf Schwefel bediene ich mich der von Bunsen, (Annal. d. Ch. und Ph. 138, S. 226) dann von Schönn (Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 664) angegebenen Methode (Erhitzen mit Natrium, Nachweis des Natriumsulfids durch Nitroprussidnatrium); da diese Methode nicht in die Lehrbücher übergegangen ist, erlaube ich mir auf sie aufmerksam zu machen. Sie hat mir bei keiner schwefelhaltigen organischen Verbindung versagt. Auch nicht bei flüchtigen Substanzen, wie Allyl- und Aethylsenföl u. s. w.“

Zu dieser Anmerkung habe ich zu bemerken, dass diese Methode von mir im Jahre 1863 zuerst angewandt und veröffentlicht wurde und zwar in meiner Abhandlung über die Bestimmung des Schwefels in ätherischen Beleuchtungsstoffen und in den unter $+ 80^{\circ}$ C. siedenden Kohlenwasserstoffen des leichten Steinkohlentheeröls (Dingl. polyt. J. CLXVIII, S. 49; Zeitschr. f. analyt. Ch. II, S. 442; Jahrb. über d. Fortschr. d. Ch. von H. Will, 1863, S. 777). Diese Methode stammt demnach weder von Bunsen noch von Schönn her. Ersterer erwähnt derselben erst 1866 und Letzterer 1869. Zuletzt habe ich 1875 diese Methode nochmals beschrieben in meiner Abhandlung über das Petroleum in hygienischer Beziehung und hinsichtlich seiner Verunreinigungen. (Dingl. polyt. J. CCXVI, S. 47; Deutsch. Industriezeitung 1875, S. 213; Polyt.-Centralblatt 1875, S. 896; Industrieblätter 1875, No. 27, S. 242; Wagner's Jahresb. d. ch. Technologie 1875, S. 1050).

Diese Methode ist ganz vortrefflich, wenn es sich nur darum handelt einen Schwefelgehalt überhaupt nachzuweisen, oder wenn man schon im Voraus weiß in welcher Form derselbe in der zu untersuchenden Sustanz nur vorkommen kann. Sie hat jedoch