

Die Darstellung wurde quantitativ verfolgt und ergab folgende Zahlen:

Aus 0.4444 g Lithiumamid, enthaltend 0.4324 g Amid und 0.0120 g Carbid, wurden 179.4 ccm Ammoniak, 2.8 ccm Stickstoff und 8.3 ccm Wasserstoff abgepumpt, entsprechend insgesamt 185.2 ccm Ammoniak, und 0.2767 g Lithiumimid erhalten. Infolge Verdampfung waren 0.0146 g Lithiumamid verloren gegangen; außerdem wurde das im Amid enthaltene Carbid zu Lithiumimid zersetzt, womit ein weiterer Verbrauch von Ammoniak in Höhe von 10.4 ccm verbunden war. Unter Berücksichtigung dieser Verluste waren zu erwarten $210.5 - 10.4 - 12.6 = 187.5$ ccm Ammoniak, während 185.2 ccm gefunden wurden.

Die gesinterte Beschaffenheit des Präparats erlaubte keine Bestimmung seiner krystallographischen Eigenschaften. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen schmilzt es selbst bei 600° noch nicht, färbt sich aber gelb und wird beim Erkalten wieder weiß. Bei noch höheren Temperaturen tritt eine Zersetzung ein; es spaltet sich die charakteristische blaue Lithiumammoniakverbindung ab, und es hinterbleibt ein weißes Pulver (Nitrid?) — eine überaus merkwürdige Reaktion, die wir ebenso wie die Umsetzung des Carbids mit Ammoniak gelegentlich weiter zu verfolgen gedenken.

Die Dichte des Lithiumimids bestimmten wir unter Toluol bei 19° zu 1.303. Es erwies sich als unlöslich in Toluol, Benzol, Äther, Essigäther, bildete mit Äthyl- und Amylalkohol unter Entwicklung von Ammoniak Alkoholate, zersetzte Chloroform und reagierte mit Pyridin, Anilin und Chinolin unter lebhafter Ammoniak-Entwicklung.

71. Otto Ruff und Herbert Lickfett: Beitrag zur Kenntnis der Vanadinchloride.

[Aus d. Anorg. u. elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

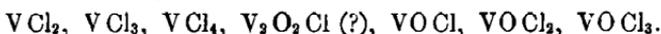
(Eingegangen am 13. Februar 1911.)

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; aber eben darin liegt auch wieder der besondere Reiz.

Wir wurden zu einer Untersuchung der Vanadinhalogenide gedrängt durch unsere Bemühungen um den Ausbau der Chemie der Fluoride, als wir uns den Vanadinfluoriden zuwandten. Die direkte

Fluorierung von Vanadin lieferte ein Gemisch verschiedener Fluoride, und bei der Umsetzung der bekannten Vanadinchloride mit wasserfreier Flußsäure erhielten wir gleichfalls nur schwer reine Stoffe. Wir zogen es deshalb vor, erst unsere Erfahrungen hinsichtlich der Darstellung und der Eigenschaften der Vanadinchloride und hinsichtlich deren Beziehungen zu einander zu vermehren, ehe wir die Untersuchung der Fluoride weiter fortsetzten.

Man kennt bis jetzt folgende Vanadinchloride¹⁾:



Am leichtesten ist die Darstellung des letztgenannten, des Vanadinoxytrichlorids VOCl_3 . Man erhielt es bis dahin durch Überleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Vanadintrioxyd (V_2O_3) und Kohle²⁾ oder über Vanadintrioxyd allein³⁾, oder durch Überleiten von Chlor und Schwefelchlorür⁴⁾ oder von Salzsäuredämpfen über Vanadinpentoxyd⁵⁾; dieses letztere ist das zurzeit billigste Ausgangsmaterial für die Vanadinverbindungen. Wir konnten feststellen, daß das Vanadinoxytrichlorid sich auch schon durch Überleiten von Chlor über Vanadinpentoxyd allein bei dunkler Rotglut unter Entwicklung von Sauerstoff quantitativ und sehr rein erhalten läßt, und des ferneren, daß die Darstellung dieses Präparats 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, haben wir dadurch überwunden, daß wir es durch Chlorieren von Vanadintrichlorid gewannen. Viel einfacher ist es natürlich, von sauerstofffreiem Vanadin oder Vanadincarbid auszugehen⁸⁾ und dies durch einfaches Erhitzen im Chlorstrom in Vanadintetrachlorid überzuführen.

1) Gmelin-Kraut, Hdb. 1910. 2) Berzelius, Lehrbuch IV, 728.

3) Safarik, A. 109, 84; Roscoe, A. Suppl. 6, 77 [1868].

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

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

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

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

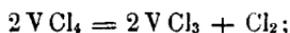
8) Über die Darstellung von reinem Vanadin und Vanadincarbid wird der eine von uns demnächst mit Hrn. Martin berichten.

Das Vanadintrichlorid (VCl_3) erhält man aus dem am leichtesten zugänglichen Vanadinoxytrichlorid oder aus dem Vanadintetrachlorid oder aus einem Gemisch beider, durch Kochen dieser mit Schwefel am Rückflußkühler und Abdestillieren des überflüssigen Schwefels vom gebildeten Trichlorid im Stickstoffstrome. Dies Verfahren führt rascher und bequemer zum Ziel als die bisher bekannten¹⁾.

Das Vanadintrichlorid zerfällt beim Erhitzen auf dunkle Rotglut im Stickstoffstrome in Vanadintetrachlorid, das abdestilliert, und Vanadindichlorid (VCl_2)²⁾, 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 oben erwähnten Reaktion findet die zweite statt:



es ergibt sich dies aus der Überlegung, daß für die erste Reaktion

die Beziehung gilt: $\frac{(VCl_4)}{(VCl_3)^2} = k_1$, 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 mit

einander $\frac{(Cl_2)}{(VCl_4)} = k_1 \cdot k_2$, d. h. eben, daß die Menge des beim Erhitzen

von Vanadintrichlorid entstehenden Vanadintetrachlorids lediglich durch den Chlorpartialdruck über dem Vanadintrichlorid bestimmt ist. Es ist dementsprechend ein leichtes, das Vanadintrichlorid durch Erhitzen in sauerstofffreiem Chlorstrom restlos in das Tetrachlorid überzuführen.

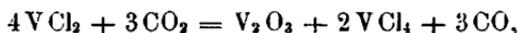
Erhitzt man das Vanadintrichlorid statt im Stickstoffstrom im Kohlensäurestrom auf dunkle Rotglut, so sind die Erscheinungen ähnlicher Art; es entsteht zunächst grünes Vanadindichlorid nach der Gleichung $2 VCl_3 \rightleftharpoons VCl_4 + VCl_2$. Erhitzt man aber stärker auf Rotglut, so wird die Kohlensäure nach der Gleichung:



¹⁾ Roscoe, A. Suppl. 7, 77; Halberstadt, B. 15, 1619 [1882].

²⁾ Dasselbe wurde bisher nach Roscoe, A. Suppl. 7, 79, durch Erhitzen von VCl_4 im Wasserstoffstrome gewonnen.

durch das gebildete Vanadindichlorid reduziert, und es entstehen Vanadinoxychlorid, VOCl_2 und Kohlenoxyd; bei noch stärkerem Erhitzen im Kohlensäurestrome geht diese Reaktion weiter, entsprechend der Gleichung:



und es hinterbleibt schließlich reines V_2O_3 ; auch diese Reaktionen haben wir durch eine quantitative Untersuchung nach Möglichkeit festgelegt.

Es zeigt sich also, daß zur Reduktion von Vanadintrichlorid zu Vanadindichlorid das bisher geübte Erhitzen im Wasserstoffstrome überhaupt nicht nötig ist, und es ergibt sich aus unseren Beobachtungen ein glatter Weg zur Darstellung von Vanadinoxychlorid, VOCl_2 ; man erhitzt einfach Vanadindichlorid im Kohlensäurestrome auf Rotglut.

Experimentelles.

I. Darstellung von Vanadinoxychlorid (VOCl_2)¹⁾.

1. Darstellung aus Vanadinpentoxyd und Chlor.

Erhitzt man reines Vanadinpentoxyd im Chlorstrome, so erhält man reines Vanadinoxychlorid. Das Vanadinpentoxyd wird entweder durch 2-stündiges Rösten von Ammoniumvanadat (technisch) im Muffelofen bei ständigem Rühren oder nach Matignon²⁾ 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 2 Glashälften versehen und einerseits durch die Trockenapparate (Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd) an die Chlorbombe, andererseits durch einen Blasenähler mit etwas Schwefelsäure an 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 Feuchtig-

¹⁾ Es ist dies in reiner Form bis jetzt nicht zu erhalten gewesen, Roscoe, A. Suppl. 6, 77 [1868].

²⁾ Wir geben im Nachstehenden unsere Vorschriften ausführlich, da es eben der Mangel an solchen Vorschriften war, der uns zu deren Ausarbeitung veranlaßte.

³⁾ C. 1905, II, 1160.

keit 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 Glashabnes der Vorlage. Nun erhitzt man das Vanadinpentoxyd 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. Dieses sammelt sich als citronengelbe Flüssigkeit in der Vorlage.

Ausbeute quantitativ.

Vanadin und Chlor wurden beim $VOCl_3$ und VCl_4 , immer jedes für sich, bestimmt.

Vanadin: Die Substanz wurde unter Wasser im verschlossenen Kolben gelöst; die Lösung wurde mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, mit Schwefeldioxyd reduziert und nach dem Fortkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds im Kohlensäurestrom und Zusatz von 20 ccm Mangansulfat mit $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganat titriert.

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

0.2314 g Sbst. verbrauchten 13.2 ccm $KMnO_4$ ($F = 1.004$). — 0.1414 g Sbst: 0.3510 g $AgCl$.

$VOCl$. Ber. V 29.44, Cl 61.34.

Gef. » 29.25, » 61.41.

Zur quantitativen Untersuchung der Reaktion:



wurde dieselbe Apparatur benutzt wie bei dem vorhergehenden Versuch, 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 Chlor-Kondensationsgefäß in die Apparatur eingefügt war, dann ein langsamer Chlorstrom von ca. 30 Blasen in der Minute über das auf 600—700° erhitzte Vanadinpentoxyd geleitet. Nach 10 Minuten erschien Sauerstoff im Eudiometerrohr. Im Verlauf einer Stunde war alles Vanadinpentoxyd in Vanadinoxytrichlorid übergegangen.

0.7387 g V_2O_5 : 144 ccm O_2 ($t = 21^\circ$, $B = 775$ — b ; $b = 13.5$ mm = Tension der 20-proz. $NaOH$ bei 21° , entsprechend 135.3 ccm norm. Theorie: 134.3 ccm.

Ausbeute an $VOCl_3$: 1.386 g statt 1.407 g theor.

2. Darstellung von Vanadinoxytrichlorid aus Vanadin-pentoxyd, Schwefel und Chlor.

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

fanden wir es vorteilhafter, das Chlor einfach auf ein Gemenge von Vanadinpentoxyd und Schwefel einwirken zu lassen. Wir erhielten dabei ebenso wie Matignon und Bourion ein flüssiges Gemisch von VOCl_3 , VCl_4 , SCl_2 und S_2Cl_2 , in welchem je nach der Temperatur, bei der gearbeitet wurde, Vanadinoxytrichlorid oder Vanadintetrachlorid den Hauptbestandteil bildete. Die Trennung dieser Stoffe durch fraktionierte Destillation gelang uns aber nicht in einem für unsere Zwecke befriedigenden Umfange; wir gaben unsere dahingehenden Versuche deshalb auf; aber die Leichtigkeit, mit der sich dieses Gemisch auf reines Vanadintrichlorid verarbeiten läßt, machte es uns zu einem wichtigen Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem Vanadintrichlorid (s. u.):

Zur Darstellung des Vanadinchlorid-Chlorschwefel-Gemisches 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 und gepulvertem 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 ca. 600° , 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 und Schwefeldioxyd ($2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{S} = 2\text{V}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2$). 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 den Zerfallprodukten 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 unbekanntes Zwischenprodukte weg. 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 $V_2O_5:S$ wie 2:1; jedoch kann ein Überschuß von Schwefel nicht schaden. Um einer zu frühen Verarmung an Schwefel im vorderen Teil des mit der Reaktionsmischung beschickten Schiffchens vorzubeugen, haben wir 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 den Schiffchen (0.4—0.5%) zurück, der aus Kieselsäure und Tonerde besteht und auf Verunreinigungen des Vanadats zurückzuführen ist.

Gelegentlich der Ausarbeitung des im Vorstehenden beschriebenen Chlorierungsverfahrens verfolgten wir auch die Einwirkung von Schwefel auf Vanadinpentoxyd etwas genauer, da sie bei der Chlorierung eine große Rolle spielt.

Nach Ditte¹⁾ 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. Wir fanden Folgendes:

Erhitzt man im Porzellantiegel, bedeckt mit einer Asbestplatte, durch welche ein Ableitungsrohr für Schwefeldioxyd durchgeführt ist, 3—4 Stdn. auf dem Finkner-Turm Vanadinpentoxyd mit einem Überschuß von 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 Stbst.: 0.2558 g V_2O_5 , entsprechend 61.83% V (V_2O_4 theor. 61.48% V). — 0.1844 g Stbst.: 0.2045 g V_2O_5 , entsprechend 62.2% V.

Erhitzt man das Vanadinpentoxyd im Schwefeldampf (448°) und destilliert dann nach 3 bzw. 24 Stdn. den überschüssigen Schwefel ab, so hinterbleibt ein graues, sehr hartes Produkt, das 65—66%, bzw. nach 24 Stdn. bis zu 68.08% Vanadin enthält, schließlich also aus reinem V_2O_3 besteht.

Nach 3 Stdn.: 0.2025 g Stbst. verbrauchten 26.85 ccm $KMnO_4$ (lg F = 0.98338), entsprechend 65.17% V. — 0.2000 g Stbst. verbrauchten 27.02 ccm $KMnO_4$ (lg F = 0.98338), entsprechend 66.4% V.

Nach 24 Stdn.: 0.1629 g Stbst. 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 Ditte²⁾ aus NH_4VO_3 durch Erhitzen mit Arsen oder Schwefeldioxyd als blauschwarze Krystalle der Zusammensetzung

¹⁾ C. r. 101, 1487—1490. ²⁾ C. r. 101, 1487—1490.

$V_2O_4 \cdot V_2O_5$, oder wie sie Rammelsberg¹⁾ als schwarzen Rückstand $V_2O_5 \cdot V_2O_4$ beim Erhitzen von vanadintrioxydhaltigem Vanadinpentoxyd mit Lithiumcarbonat erhalten hat²⁾.

3. Darstellung von Vanadinoxytrichlorid aus Vanadintrichlorid aus Sauerstoff.

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

Man erhitzt Vanadintrichlorid im Porzellanschiffchen im Glasrohr auf ca. 500—600°, während man einen langsamen Strom von trockenem Sauerstoff darüberleitet. In der mit Eis gekühlten und mit einem Trockenrohr versehenen Vorlage sammelt sich das citronengelbe 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 Marckwald'schem Siedeaufsatz destilliert; es ging restlos bei 127° (B = 752) über. Ausbeute quantitativ.

0.3120 g Sbst. verbrauchten 17.8 ccm $KMnO_4$ (F = 1.004). — 0.2112 g Sbst.: 0.5245 g AgCl.

$VOCl_3$. Ber. V 29.44, Cl 61.34.

Gef. » 29.25, » 61.44.

II. Darstellung von Vanadintetrachlorid (VCl_4).

1. Vanadintetrachlorid aus Vanadincarbid und Chlor.

Einfach und bequem ist die Darstellung von VCl_4 aus sauerstofffreiem Vanadincarbid, wie man es durch Zusammenschmelzen von Vanadintrioxyd + Kohle im elektrischen Ofen³⁾ erhalten kann.

3 g Vanadincarbid 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. (Kohlenstoff-tetrachlorid ließ sich in demselben nicht nachweisen.)

¹⁾ J. 1883, 415 - 417. ²⁾ Ebenso Ditte, J. 1885, 560.

³⁾ Näheres darüber s. Ruff und Martin in deren demnächst erscheinender Arbeit.

0.1829 g Sbst. verbrauchten 9.37 ccm KMnO_4 ($F = 1.004$). — 0.2020 g Sbst.: 0.5986 g AgCl .

VCl_3 . Ber. V 26.47, Cl 73.53.

Gef. » 26.26, » 73.31.

2. 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 Vanadintrichlorid entsteht. Ausbeute quantitativ.

0.2518 g Sbst. verbrauchten 12.87 ccm KMnO_4 ($F = 1.004$). — 0.2312 g Sbst.: 0.6860 g AgCl .

VCl_3 . Ber. V 26.47, Cl 73.53.

Gef. » 26.20, » 73.40.

Den bis jetzt für das Vanadintetrachlorid festgelegten physikalischen Daten ist kaum wesentlich Neues hinzuzufügen; bezüglich der Destillation fanden wir, daß das Vanadintetrachlorid bei Verwendung eines Marckwaldschen Siedeaufsatzes unter teilweiser Zersetzung bei 153.7° ($B = 768$ mm) 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_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 in SO_2Cl_2 in molekularen Mengen gemischt; dann wurde die eventl. auftretende Temperaturerhöhung oder Erniedrigung gemessen.

Das Chlorjodgemisch ergab eine Temperaturänderung und zwar eine Erhöhung um ca. 3° ; es wurde nach 2 Stdn. fest.

III. Darstellung von Vanadintrichlorid (VCl_3).

Nach Roscoe (l. c.) erhält man Vanadintrichlorid, wenn man Vanadintetrachlorid zum Sieden erhitzt, abdestilliert und die im Destillationsgefäß bleibenden Krystalle von Vanadintrichlorid bei 160° im Kohlensäurestrom

trocknet. Wir haben diese Methode untersucht und gefunden, daß sie schlechte Ausbeuten liefert; im günstigsten Falle waren es ca. 20 %. Selbst durch 6-stündiges Kochen des Vanadintetrachlorids im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom am Rückflußkühler ließ sich diese Ausbeute nur auf ca. 25–28 % erhöhen. Erst tagelanges, sorgfältiges Erhitzen ohne Sauerstoff-Zutritt 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 Vanadindichlorid und anderen Reduktionsprodukten des Vanadintetrachlorids zusammen 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 Chlor-Partialdruck über dem Vanadintrichlorid abhängt, so hofften wir, bei Verwendung gelinderer Chlorierungsmittel, wie SCl_2 , S_2Cl_2 , die wir durch einen Salzsäurestrom über das Vanadintrisulfid führten, weniger Vanadintetrachlorid zu erhalten; aber ohne Erfolg. Immerhin aber machten wir 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 arbeiteten daraufhin die folgenden Verfahren zur Darstellung von Vanadintrichlorid aus.

1. Darstellung von Vanadintrichlorid aus Vanadintetrachlorid und Schwefel.

In einem Kolben, in dessen Hals zwei Schiffe passen, von denen der eine einen Kühler, der andere ein Gasleitungsrohr trägt, wird Vanadintetrachlorid mit der doppelten Menge fein gepulverten, reinen Schwefels als der Gleichung: $2VCl_4 + S_2 = 2VCl_3 + S_2Cl_2$ entspricht, zusammengegeben und dann der Schliff mit dem Kühlrohr aufgesetzt. Bei 30–40° tritt eine lebhaftere 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 $380\text{--}420^{\circ}$ vorzunehmen, wenn sie auch etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt. Man läßt nach ca. 6 Stdn. 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 erhielten wir folgende Zahlen.

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 »
Verbrauchter Schwefel	2.70—1.50 = 1.2 g (theor. 1.114 g)
Reines VCl_3	5.22 g (theor. 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.

VCl_3 . Ber. V 32.43, Cl 67.57.

Gef. » 32.15, » 67.65.

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

2. 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 Kohlensäurestrom aus dem Kolben verdrängt werden, und es hinterbleibt dann ein fester Rückstand, bestehend aus Vanadintrichlorid 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). —
0.2686 g Subst.: 0.7318 g AgCl .

VCl_3 . Ber. V 32.43, Cl 67.57.

Gef. » 32.34, » 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 $1.950 - 0.7042 = 1.2458$ 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.

3. Darstellung von Vanadintrichlorid aus den unter I. 2. erhaltenen Reaktionsprodukten.

Die bei der Chlorierung des Vanadinpentoxyd-Schwefel-Gemisches erhaltene rotbraune Flüssigkeit wird mit reinem, fein gepulvertem Schwefel im Überschuß (auf 20 g angewandtes $\text{V}_2\text{O}_5 = 18$ g Schwefel) in dem beschriebenen (III. 1.) Kolben mit Rückflußkühler, der oben mit einem Trockenrohr versehen ist, solange 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 Chlorschwefel ab und erhitzt den Rück-

stand im Schwefelsäurebad auf 250°, wobei man gleichzeitig durch einen trocknen 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.

1.0151 g Sbst. in 100 ccm H₂O gelöst: 25 ccm verbrauchten 16.5 ccm KMnO₄ (F = 0.9835). — 0.4180 g Sbst. ergaben 1.1424 g AgCl.

VCl₃. Ber. V 32.43, Cl 67.57.

Gef. » 32.65, » 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.

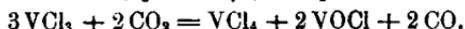
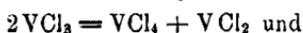
In absolutem Alkohol löst es sich mit grünblauer, in Äther mit grüner Farbe; mit grüner Farbe löst es sich beim Erwärmen auch in viel Eisessig, dagegen so gut wie gar nicht in Chloroform, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff.

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

IV. Darstellung von Vanadinoxychlorid (VOCl).

Versucht man, Vanadintrichlorid im Kohlensäurestrom zu sublimieren, so beobachtet man dessen teilweise Zersetzung. Wohl sublimiert bei allmählichem Erhitzen bis auf ca. 600° 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. 700° braun. Das grüne Produkt ist das Vanadindichlorid (VCl₂), das braune das Vanadinoxychlorid (VOCl).

Die beiden Stoffe entstehen den folgenden Gleichungen gemäß:



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

In einem Porzellanschiffchen im schwer schmelzbaren Glasrohr werden 6 g Vanadintrichlorid im trocknen Kohlensäurestrom allmählich auf 700° erhitzt. Die gut gekühlte Vorlage ist mit einem Trockenrohr und einem Gasableitungsrohr versehen, da bei der Reaktion Koh-

lendioxyd entweicht. Die Reaktion dauert ca. 4 Stunden; gegen Ende erhitzt man bis zu heller Rotglut. Das Produkt im Schiffchen ist braun, krystallisiert. Am vorderen Ende des Rohres haftet etwas Vanadintrichlorid, über dem Schiffchen ein Anflug von goldgelbem V_2O_5 . Im Destillat findet sich Vanadintetrachlorid. Der Rückstand im Schiffchen muß einheitlich braun sein; er darf besonders im Inneren nicht grüne Krystalle von VCl_2 enthalten.

0.2122 g Sbst. verbrauchten 21.36 ccm $KMnO_4$ (lg F = 0.98338). —
0.3101 g Sbst.: 0.4338 g AgCl.

$VOCl_3$. Ber. V 49.80, Cl 34.59.

Gef. » 49.47, » 34.61.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Vanadinoxchlorid ist ein lockeres, braunes, krystallines Pulver, das sich in 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 Vanadindichlorid. Wir erhielten es, indem wir die Temperatur von 600° nicht überschritten, bei längerem Erhitzen frei von VCl_3 und $VOCl_3$.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

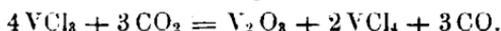
0.2290 g Sbst. verbrauchten 19.35 ccm $KMnO_4$ (lg F = 0.98338). —
0.2329 g Sbst.: 0.5450 g AgCl.

VCl_2 . Ber. V 41.86, Cl 58.14.

Gef. » 41.52, » 57.89.

Dies Vanadindichlorid reduziert demnach erst das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd und zwar bei $600-700^\circ$.

Erhitzt man das Vanadindichlorid 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 Stdn. bei heller Rotglut der Einwirkung eines trocknen und sauerstofffreien Kohlendioxydstromes ausgesetzt. Die Vorlage wurde mit Eis-Kochsalz gekühlt, das Gasableitungsrohr mündete unter ein Eudiometerrohr, das mit 20-prozentiger Natronlauge gefüllt war.

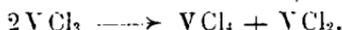
Einwage = 0.1414 g VCl_2 . Aufgefangenes Gasvol.: = 23 ccm ($t = 22.3^\circ$, $B = 746.5$ — b : $b = 16.6$) (Tension der 20-prozentigen NaOH bei $t = 22.3^\circ$), entsprechend 20.04 ccm (red.).

Der Gleichung $4 \text{VCl}_2 + 3 \text{CO}_2 = \text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{VCl}_4 + 3 \text{CO}$ entsprechen 19.5 ccm CO (red.).

Schwarzer krystalliner Rückstand im Schiffchen = 0.0452 g (theoretisch 0.04355 g); er benötigte bei der Oxydation direkt zu 5-wertigem Vanadin 14 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung und nach erneuter Reduktion zu 4-wertigem 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:



V. Darstellung von Vanadindichlorid (VCl_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 Stdn. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (97.3 %).

0,1460 g Sbst. verbrauchten 12.3 ccm KMnO_4 (lg F = 0,98338). — 0.0671 g Sbst.: 0.1565 g AgCl.

VCl_2 . Ber. V 41.86, Cl 58.14.

Gef. » 41.40, » 57.70.

Das Produkt ist grün, gewöhnlich in losen Blättchen mit Glimmerglanz. Es sublimiert äußerst schwer (über 1000°). An der Luft ist es zunächst beständig, im Gegensatz zu Roscoes Angaben¹⁾, 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 Faraday-Rohres auf ca. 500° im Vakuum erhitzt; unzersetzt sublimieren nur einige Procente Vanadintrichlorid, der Rest zerfällt in grünes Dichlorid, das zurückbleibt und Tetrachlorid, das in den anderen Schenkel des Rohres überdestilliert.

Analyse des Rückstandes (VCl_2): 0.2828 g Sbst. verbrauchten zur Oxydation zu 5-wertigem Vanadin in verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von

¹⁾ A. Suppl. 7, 79 [1870].

