

## 126. R. Gerstl, aus London am 30. April.

Prof. Roscoe, seit mehreren Jahren mit Untersuchungen über Vanadium beschäftigt, gab in der jüngsten Sitzung der Chemical Society einen erschöpfenden Vortrag über dieses bisher so wenig verstandene Metall. Vanadium (der Name ist abgeleitet von Vanadis, ein Beinamen der Skandinavischen Göttin Freia) wurde 1830 von Sefström entdeckt, der die wichtigsten Eigenschaften des neuen Elementes bestimmte. Die Reactionen, die das Vanadium von allen andern Elementen unterscheiden, sind: 1) Die Bildung eines löslichen Natronsalzes, wenn Vanadiumverbindungen mit kohlenurem Natron zusammengesmolzen werden; 2) die Bildung eines unlöslichen Vanadiumsalzes, wenn der Lösung eines Vanadiumsalzes Salmiak zugesetzt wird; 3) die Erzeugung einer schönen blauen Lösung, wenn dieses Ammoniaksalz, gelöst in Salzsäure, mit Reductionsmitteln, etwa Oxalsäure, erwärmt wird.

Sefström, durch Umstände verhindert seine Untersuchungen des neuen Metalles fortzusetzen, übergab seine Präparate Berzelius, und es sind die Arbeiten des grossen Schweden, denen wir unsere bisherigen Kenntnisse über das Vanadium verdanken. Berzelius zufolge hat Vanadium das Atomgewicht 68,5, bildet drei Oxyde, nämlich  $\text{VO}$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{VO}_3$  (letztere Verbindung als Vanadinsäure bezeichnet) und ein Chlorid,  $\text{VCl}_3$ . Als Rammelsberg 1856 die Beobachtung machte, dass Vanadinit, ein Mineral bestehend aus vanadinsurem Bleioxyd und Bleichlorid, isomorph sei mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit, Mineralien, die Phosphorsäure und Arsensäure enthalten, da entstand die Frage, ob die Sauerstoffverbindung des Vanadiums im Vanadinit nicht etwa die Zusammensetzung  $\text{V}_2\text{O}_5$  besässe? Es lag kein Grund vor, die Genauigkeit der Berzelius'schen Analysen in Zweifel zu ziehen, und es war somit die obenerwähnte Isomorphie als eine Ausnahme zum Mitscherlich'schen Gesetze anzusehen.

Vor einigen Jahren kam Prof. Roscoe in den Besitz einer an Vanadium ziemlich reichen Quelle, und er beschloss sich durch eigene Versuche zu überzeugen, ob es im erwähnten Falle sich wirklich um eine Ausnahme vom Gesetze der Isomorphie handle. Die Lösung der scheinbaren Anomalie war bald gefunden. Die von Berzelius als Vanadium bezeichnete Substanz war nicht das Metall, sondern ein Oxyd desselben, und das Atomgewicht des Metalles ist  $68,5 - 16 = 52,5$  oder vielmehr nach Prof. Roscoe's genaueren Bestimmungen  $67,3 - 16 = 51,3$ . Der Irrthum in Berzelius's Arbeiten muss zugeschrieben werden der Gegenwart einer geringen Spur von Phosphor, welcher die Reduction der Vanadinsäure im Wasserstoffstrome unmöglich machte. Prof. Roscoe's Berichtigung gemäss muss Berzelius's Vanadinsäure  $\text{VO}_3$  als  $\text{V}_2\text{O}_5$  angesehen werden, und dies erklärt nun mit einemmale die Isomorphie des Vanadinites mit den

Mineralien der Pyromorphitgruppe. Das Chlorid  $VCl_3$  ist nun erwiesenermaßen ein Oxychlorid  $VOCl_3$ ; der von Berzelius als Metall angesehene Körper ist nach Prof. Roscoe  $V_2O_2$ . Der Vortragende fuhr fort die Analogien der Vanadinsäure mit den entsprechenden Oxyden des Phosphors und des Arsens darzulegen. Alle natürlich vorkommenden Vanadiumverbindungen sind dreibasisch; dass Vanadinsäure wirklich dreibasisch ist, wird bewiesen durch den Umstand, dass wenn man Vanadinsäure mit kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, drei Atome  $CO_2$  frei gemacht werden und dass dabei das orthovanadinsäure Natron,  $Na_3V_2O_8$  entsteht (entsprechend dem  $Na_3P_2O_8$ ); die sogenannten Mono-Vanadinverbindungen sind einbasische Salze, welche analog den Phosphorverbindungen, als Metavanadate bezeichnet werden könnten.

Alle diese Thatsachen weisen klar darauf hin, dass Vanadium, bisher in keinem definitiven Verhältnisse zu den andern Elementen stehend, nunmehr als ein Glied der wohl bekannten Dreiwerthigkeits-Gruppe der elementaren Körper zu betrachten ist.

Prof. Roscoe beschrieb ausführlich die Darstellung und die Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Vanadiumverbindungen. Ich gebe hier bloss das wieder, was in des Untersuchers Resultaten neu war.

Dreifach-Brom-Vanadium,  $VBr_3$ , entsteht beim Durchleiten von Bromdämpfen über in Röhren zur Rothgluth erhitztes  $V_2O_3$  gemengt mit Holzkohle. Es ist eine sehr unbeständige Verbindung. Erhitzt in der atmosphärischen Luft verliert es alles Brom und verwandelt sich in Vanadinsäure. Es ist leicht löslich in Wasser ohne dass Brom frei gemacht oder Bromwasserstoffsäure gebildet würde. Die Verbindung wurde analysirt mittelst Lösen in Wasser, Niederschlagen des Broms durch salpetersaures Silberoxyd, und Bestimmung des Vanadiums im Filtrate als  $V_2O_5$ .

Vanadium-Oxytribromid,  $VOBr_3$ . Eine dunkelrothe transparente Flüssigkeit, die in Berührung mit der Luft weisse Dämpfe ausstösst; sie wird erhalten, wenn man Brom über zur Rothgluth erhitztes  $V_2O_3$  leitet. Es zersetzt sich leicht beim Erwärmen in der Luft, kann aber *in vacuo* destillirt werden; unter 100 Millim. Druck siedet es bei ungefähr  $130^0$ . Vanadium-Oxytribromid ist leicht löslich in Wasser, die Lösung ist gelb gefärbt. In einer solchen Lösung wurden Brom und Vanadium, nach vorheriger Reduction mittelst schwefliger Säure, bestimmt, und die Analyse führte zur obigen Formel.

Vanadium-Oxydibromid,  $VOBr_2$ . Ein gelbbrauner fester Körper, erhalten beim langsamen Zersetzen des Vanadium-Oxytribromids. Es ist leicht zerfließlich, und verliert beim Erhitzen in freier Luft alles Brom.

Vanadium und Jod. Die bisherigen Versuche eine Verbindung zu erhalten, waren fruchtlos.

Von den Metallsalzen des Vanadiums dürften die folgenden erwähnenswerth sein:

Orthovanadinsaures Natron,  $\text{Na}_3\text{VO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Schmilzt man 1 Mol.  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit 3 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  so lange bis keine Kohlensäure mehr entweicht, so bleibt ein dreibasisches Vanadiumsalz zurück. Die weisse krystallinische Masse wird in Wasser gelöst und zur Lösung gegeben, wodurch die Flüssigkeit sich in zwei Schichten scheidet; die untere erstarrt bald zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen, welche nach Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe analysirt wurden. Wird dieses Salz wiederholt umkrystallisirt, so erleidet es eine allmälige Zersetzung; es bildet sich das Tetranatrium-Salz der Vanadinsäure und kaustisches Natron.

Vanadinsaures Tetranatrium,  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Es krystallisirt in schönen sechsseitigen Tafeln. Ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; wird durch letztern aus wässerigen Lösungen in silberglänzenden weissen Schuppen niedergeschlagen. Es verliert, wenn erhitzt bis auf  $100^\circ$ , 17 Moleküle Wasser.

Die entsprechenden Calcium- und Barium-Verbindungen,  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$  werden erhalten als weisse Niederschläge beim Eintragen von den resp. Chloriden in die Lösung des obigen Natronsalzes. Das Kalksalz hat  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, das Bariumsalz ist wasserfrei.

Orthovanadinsaures Bleioxyd,  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ , wird erhalten als lichtgelbes unlösliches Pulver beim Niederschlagen des dreibasischen Natronsalzes durch ein lösliches Bleisalz.

Vanadinit,  $(\text{Pb}_3\text{VO}_4)_3\text{PbCl}_2$ , kann künstlich erzeugt werden durch Zusammenschmelzen von Vanadinsäure, Bleioxyd und Bleichlorid in den obigen Proportionen, und Chlornatrium im Ueberschusse. Nach dem Abkühlen wird die graue krystallinische Masse ausgewaschen bis alle löslichen Chloride entfernt sind. Die Analyse erwies, dass die Verbindung identisch ist mit dem natürlich vorkommenden von Rammelsberg bestimmten Vanadinit.

Basisch Vanadinsaures Bleioxyd,  $(\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7)_2, \text{PbO}$ . Erhalten durch Eintragen von essigsauerm Bleioxyd in eine Lösung von Zweifachnatrium-Vanadat. Es ist ein blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Orthovanadinsaures Silberoxyd,  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ , erscheint als orangegelber Niederschlag, wenn Lösung von salpetersauerm Silberoxyd in eine frisch bereitete Lösung des Orthonatronsalzes gegossen wird. Das Silbersalz ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Das basische vanadinsäure-Silberoxyd,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , wird bereitet durch Mischung einer Lösung des correspondirenden Natronsalzes mit einer Lösung von salpetersauerm Silberoxyd. Es bildet einen gelben

dichten krystallinischen Niederschlag. Dieses sowie das vorige Silber-  
salz können analysirt werden mittelst Lösen in Salpetersäure, Fällen  
des Silbers als Chlorid, und Abscheidung des Vanadiums als Vana-  
dinsäure,  $V_2O_5$ .

Bezüglich der Darstellung des metallischen Vanadiums nennt  
Prof. Roscoe als die beste Methode die Reduktion des Vanadium-  
chlorids mittelst Natriums im Wasserstoffstrome bei Rothglühhitze.  
Das Metall absorhirt Wasserstoff und ist in diesem Zustande selbst-  
entzündlich, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, und  
das Produkt der Verbrennung ist die Bildung von Wasser und von  
Untervanadinsäure,  $V_2O_4$ .

Die Eingangs erwähnte Quelle für Vanadium ist ein Nebenpro-  
duct, das gewonnen wird bei der Bereitung von Kobalt aus den  
kupferhaltigen Schichten des untern Keuper Sandsteines der Trias  
in Alderley Edge, in der Grafschaft Chester. Im Ganzen befolgte  
Prof. Roscoe Sefström's Methode zur Gewinnung des Vanadiums  
in der Form von vanadinsaurem Ammoniak, welches letztere als Aus-  
gangspunkt für die Bereitung aller andern Vanadinverbindungen diente.

Am selben Abende brachte Prof. Hofmann zur Kenntniss der  
Anwesenden einige interessante Thatsachen, die er an der Verbin-  
dung  $CH_2N_2$ , erhalten bei Behandlung von Schwefelharnstoff mit  
Silber, beobachtet hatte. Hr. Hofmann gab ferner eine kurze Mit-  
theilung über das von Krämer und Pinner entdeckte Chloral,  
welches sich durch seinen höhern Siedepunkt von dem gewöhnlichen  
Chloral unterscheidet.

## Preis-Ausschreibung.

Die philosophische Facultät der Universität Göttingen stellt  
folgende Preisaufgabe:

Speculative Constructionen haben über die Constitution der Ma-  
terie kein haltbares Ergebniss geliefert. Es bedarf der Induction aus  
den Resultaten mannigfacher exacter Untersuchungen, um die für die  
verschiedensten philosophischen Interessen hochwichtigen Fragen zu  
beantworten, ob die bekannten chemischen Elemente als ursprünglich  
verschiedene Stoffe oder als irgendwie gebildete Derivationen einer  
identischen Grundmaterie aufzufassen, und wie in beiden Fällen die  
Formeln, welche ihre charakteristischen Eigenschaften ausdrücken wür-  
den, als Glieder einer Reihe anzuordnen sind. Die wichtigste Vor-  
arbeit hierzu ist die exacte Bestimmung der Atomgewichte dieser  
Elemente.

Obwohl durch die klassischen Untersuchungen von J. S. Stas die  
Atomengewichte des Chlors, Broms, Jods, des Kaliums, Natriums,