

Die in dieser Abhandlung beschriebene Methode zur quantitativen Bestimmung des essigsäuren Anilins gedenke ich auch auf andere Amine, die keine alkalische Reaktion zeigen (z. B. Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin u. a., sowie ihre Substitutionsprodukte), zur Erforschung ihrer Amidirung zu verwenden. Die nämliche Methode ist schon von mir zur Untersuchung der reciproken Verdrängung der Basen in homogenen Systemen und bei gewöhnlicher Temperatur angewandt. Die letzten Versuche, die ich baldigst zu veröffentlichen hoffe, zeigen, dass die Methode nicht nur an den essigsäuren Salzen sich bewährt, sondern überhaupt für die Bestimmung derjenigen Salze obengenannter Amine, deren Säure sich alkalimetrisch genau bestimmen lässt, verwendet werden kann.

Petersburg, Juni 1882.

321. W. Halberstadt: Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid.

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen.]

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vanadintrichlorid wurde bisher schwierig aus dem Vanadintetrachlorid erhalten. Es ist auf eine viel leichtere und bequemere Methode gelungen dasselbe in grösserer Menge zu gewinnen. Als Ausgangssubstanz dient das nach den Angaben von Kay¹⁾ dargestellte sauerstofffreie Vanadintrisulfid.

Vanadintrisulfid wird in einer Verbrennungsröhre, dessen verjüngtes Ende mittelst durchbohrten Korkes in einen Destillirkolben mündet, einige Stunden im Chlorstrom bei gelinder Temperatur behandelt, nachdem die Luft vorher durch Durchleiten von Chlor verdrängt war. Die Reaktion beginnt schon bei gelinder Temperatur, es destillirt eine dunkelbraune Flüssigkeit über. Steigt die Temperatur zu hoch, so entsteht am Ende der Verbrennungsröhre ein violetter Ansatz von Vanadintrichlorid.

Die dunkle, nach Chlorschwefel riechende Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt beginnt bei etwa 60° und steigt bis 138—140°; das Destillat ist Chlorschwefel.

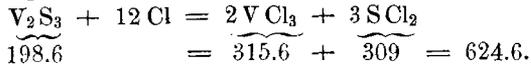
Der aus Vanadintrichlorid bestehende rothe Rückstand wird zur vollständigen Befreiung von Chlorschwefel im Kohlensäurestrom bei 150° behandelt.

¹⁾ Journal of the Chemical Society London 80, pag. 737; Ann. Chem. Pharm. 81, 50.

Die Ausbeute ist sehr gut; bei Ermittlung derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

20 g Vanadintrisulfid gaben im Chlorstrome 57.5 g Flüssigkeit, bestehend aus Vanadintrichlorid und Chlorschwefel; nach dem Abdestilliren des letzteren hinterblieben 27.5 g Vanadintrichlorid.

Dieses entspricht nahezu der Reaction:



Das auf diese Weise dargestellte Vanadintrichlorid stimmt mit den Eigenschaften, wie sie Roscoe beschrieben, überein. Die wässrige Lösung desselben giebt mit concentrirter Lösung der Chloride der Alkalimetalle keine Trübung; durch Eindunsten über Schwefelsäure im Exsiccator scheiden sich grün gefärbte, an der Luft leicht zersetzbare Krystalle aus. Mit Natriumhyposulfit gekocht, wird die braune wässrige Lösung blau, dann grün; bei grossem Ueberschuss des ersteren längere Zeit gekocht, entsteht Ausscheidung eines voluminösen grau-schwarzen Niederschlages von sauerstoffhaltigem Vanadinsulfid. Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte wässrige Lösung des Vanadintrichlorids scheidet der Elektrolyse¹⁾ unterworfen am positiven Pol eine zuerst braun-grüne, nach und nach schön rothe, in Wasser lösliche Substanz aus, deren Eigenschaften von den bisher beschriebenen Oxyden wesentlich abweichen. Die mit Ammoniumoxalat versetzte Lösung färbt sich sofort grün; bei der Elektrolyse nimmt die Flüssigkeit eine tief-blaue Färbung an, ohne sich weiter zu reduciren oder Vanadin auszuscheiden.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.3300 VCl ₃	gaben	0.188 V ₂ O ₅	=	0.1050 V	=	31.9 pCt.
0.3325 VCl ₃	»	0.187 V ₂ O ₅	=	0.1055 V	=	31.8 »
1.4200 VCl ₃	»	3.834 AgCl	=	0.9478 Cl	=	66.7 »
0.743 VCl ₃	«	2.011 AgCl	=	0.49712Cl	=	66.9 »
		Berechnet		Gefunden		
V		51.3 = 32.5		31.9		31.8 pCt.
Cl ₃		106.5 = 67.5		66.7		66.9 »
		157.8		100.0.		

Aachen, den 1. Juli 1882.

¹⁾ Auch Ammoniummetavanadat giebt, in sehr concentrirter wässriger Lösung der Elektrolyse unterworfen, am positiven Pole eine rothgefärbte Substanz; in nicht allzu verdünnter Lösung dagegen, noch leichter auf Zusatz von Ammoniumoxalat tritt keine Ausscheidung des Vanadin, sondern nur Reduktion zu Oxyd ein. Aehnlich verhält sich in Ammoniumoxalat gelöstes Vanadin-pentoxyd.