

595. Arnold Reissert: Ueber die Constitution der Pyranilpyroinsäure und ihrer Derivate, Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung des Hrn. Anschütz.

(Eingegangen am 17. November.)

Die vorstehende Mittheilung von Hrn. Anschütz bringt meiner Ansicht nach die in derselben behandelte Frage nach der Constitution der Pyranilpyroinsäure ihrer Lösung um keinen Schritt näher. Ich habe bereits früher hervorgehoben ¹⁾, dass der wichtigste Beweis für die Richtigkeit der von mir verfochtenen Ansicht auf der Erkenntniß der Constitution der Oxydationsproducte, der Anilbernsteinsäure resp. β -Anilpropionsäure, beruht, und gerade dieser Punkt ist von Hrn. Anschütz nicht discutirt worden. Ich habe das Studium der erwähnten Verbindungen wieder aufgenommen, um die Constitution derselben einer erneuten Prüfung zu unterziehen und die schwebende Frage endgültig zu entscheiden.

596. Emil Petersen: Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner Analogen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. November.)

In diesen Berichten XXI, S. 586 Ref. wird über eine Abhandlung von A. Piccini und G. Giorgio über einige neue fluorhaltige Verbindungen des Vanadiums referirt, welche mich veranlasst schon jetzt die Hauptresultate einer grösseren Reihe von Untersuchungen über das Verhalten der Oxyde des Vanadiums und der analogen Oxyde zu Fluorwasserstoffsäure hier zu veröffentlichen. — Der ausführliche Bericht ist soeben in dänischer Sprache erschienen²⁾.

Zur Darstellung der folgenden Verbindungen bin ich von einer Lösung der betreffenden Oxyde in Fluorwasserstoffsäure ausgegangen (auch Vanadinsesquioxyd ist in diesem Lösungsmittel leicht löslich), die mit einer Lösung der verschiedenen Fluoride versetzt wird. Die Untersuchungen umfassen folgende Verbindungen:

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1944.

²⁾ Vanadinet og dets mermeste Analoger. En haenmenliguende Kemisk Undersøgehe. Kjöbenhavn 1888.

I. Von dem Sesquioxyd abgeleitet:

1. V_2F_6 , $6H_2O$; grosse, leicht lösliche, dunkelgrüne Rhomboëder.
2. V_2F_6 , $4KF$, $2H_2O$; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
3. V_2F_6 , $6NH_4F$; kleine, grasgrüne Regulär-Octaëder.
4. Cr_2F_6 , $6NH_4F$ ¹⁾; etwas dunklere grüne Regulär-Octaëder.
5. Ti_2F_6 , $6NH_4F$ ²⁾; kleine, rothviolette Regulär-Octaëder.
6. Al_2F_6 , $6NH_4F$; schwer lösliches, blendend weisses Krystallpulver.
7. V_2F_6 , $4NH_4F$, $2H_2O$; smaragdgrüne, ziemliche grosse Krystalle von octaëdrischem Habitus, aber polarisirend.
8. V_2F_6 , $2NH_4F$, $4H_2O$; dunklere grüne, lamellare Aggregate.
9. V_2F_6 , $5NaF$, H_2O ; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
10. V_2F_6 , $2CoF_2$, $14H_2O$; kleine, dunkelgrüne, monokline Prismen.
11. Cr_2F_6 , $2CoF_2$, $14H_2O$; rein dunkelgrüne, monokline Prismen.
12. V_2F_6 , $2NiF_2$, $14H_2O$, grasgrüne, monokline Prismen.
13. Cr_2F_6 , $2NiF_2$, $14H_2O$; smaragdgrüne, monokline Prismen.

Die vier letzten Verbindungen sind isomorph. Ausser den genannten krystallinischen Verbindungen habe ich das Hydrat und das in Essigsäure unlösliche Phosphat des Vanadiumsesquioxyds dargestellt, die Zusammensetzung aber nicht ermittelt. Die Verbindungen sind ein Beweis für die Analogie der Sesquiverbindungen von Vanadin mit denjenigen von Chrom und Eisen.

II. Dem Vanadindioxyd entsprechend:

14. VOF_2 , $3NH_4F$; kleine, blaue, fast reguläre Octaëder, aber polarisirend.
15. VOF_2 , $2NH_4F$, H_2O ³⁾; grössere, dunkelblaue Prismen.
16. $4VOF_2$, $7NH_4F$, $5H_2O$; noch dunklere blaue, lamellare Aggregate.
17. $4VF_4$, $2NH_4F$, xH_2O ; kleine, blaugrüne Prismen, nur in starker fluorwasserstoffsaurer Flüssigkeit beständig.
18. $3VOF_2$, $7KF$; hellblaues, schwerlösliches Krystallpulver.
19. VOF_2 , $2KF$; » » »
20. $3VOF_2$, $8NaF$, $2H_2O$; hellblaues, schwerlösliches Krystallpulver.

III. Von dem Pentoxyd abgeleitet:

21. VOF_3 , $2KF$; farbloses Krystallpulver.
22. $2VOF_3$, $3KF$, HF ; weisse, glänzende Prismen.
23. VF_5 , VOF_3 , $4KF$; farblose Aggregate von sehr feinen Nadeln.

¹⁾ Früher dargestellt von Wagner, diese Berichte XIX, 896.

²⁾ Dargestellt von Piccini, Compt. rend. 97.

³⁾ Früher dargestellt von Baker, Journ. of the chem. Soc. Vol. 33.

24. VO_2F , 2KF ; goldgelbe, glänzende, sechsseitige Prismen.
25. $2\text{VO}_2\text{F}$, 3KF ; hellgelbe Prismen.
26. 5VOF_3 , $9\text{NH}_4\text{F}$, 3HF ; farblose, mattglänzende Prismen.
27. VO_2F , $3\text{NH}_4\text{F}$; grössere, strohgelbe Krystalle, wahrscheinlich rhombische Combination von ungefähr regulär-octaëdrischem Habitus.
28. $4\text{VO}_2\text{F}$, $7\text{NH}_4\text{F}$, HF ; weisse, perlmutterglänzende Aggregate.
29. $2\text{Nb}_2\text{O}_5$, 3KF , $5\text{H}_2\text{O}$; glänzend weisses, schwerlösliches Krystallpulver.
30. Nb_2O_5 , KF , $3\text{H}_2\text{O}$; farblose Prismen.

Die beiden letzten Verbindungen bilden nach ihrer Art ein Analogon zu den von Ditte¹⁾ beschriebenen Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Fluorkalium, wie die Verbindungen von VO_2F zu dem von L. F. Nilson und Otto Pettersson²⁾ beschriebenen Salz: $3\text{NbO}_2\text{F}$, 2KF .

Die Verbindungen 3, 14 und 27, welche in den zwei letzten bezw. ein oder zwei Sauerstoffatome für ein oder zwei Fluoratome in der ersten enthalten, sind nahezu isomorphe.

Die Verbindungen 14, 19 und 27 (deren Untersuchung ich seit einem Jahre vollendet habe) sind augenscheinlich mit den von Hrn. A. Piccini und G. Giorgio dargestellten identisch.

Ausserdem habe ich einige Versuche über die thermochemische Beziehung der Fluorwasserstoffsäure zu den Sesquioxyden von Eisen, Chrom und Vanadin gemacht. Für die Neutralisationswärme in verdünnter, wässriger Lösung habe ich gefunden:



Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber ist dreimal grösser als die der Chlorwasserstoffsäure gefunden.

Ich behalte mir vor, später eine ausführlichere Mittheilung über diese Untersuchungen zu geben.

Kopenhagen, im November 1888.

¹⁾ Compt. rend. 105.

²⁾ Diese Berichte XX.