

gewöhnlichen Schema, indem man zur siedend heissen, eisessigsäuren Lösung des salzsauren Oxyhydrochinoncondensationsproductes eine gleichfalls heisse Lösung von pikrinsäurem Kalium hinzufügt. Der braun-gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit pikrinsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung auf diese Weise in rothen Nadelchen, die bei 220° erweichen und bei 236° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, wobei gleichzeitig Dissociation stattfindet, und schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig.

0.1472 g Stbst.: 9.8 ccm N (16° , 730 mm).

$C_{27}H_{19}O_{11}N_3$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.44.

589. J. Koppel und E. C. Behrendt: Sulfit und Sulfate des vierwerthigen Vanadins.

(Eingegangen am 22. November 1901).

Das vierwerthige Vanadin bildet bekanntlich sowohl mit Säuren als auch mit Basen salzartige Verbindungen; es ist also ein amphoterer Elektrolyt, allerdings von besonderer Eigenart. Als Kation nämlich tritt es, soweit bisher bekannt, nur in Form des Radicals VO^{\cdot} , des Vanadyls auf, welches dem Uranylion UO_2^{\cdot} analog ist; ein monomolekulares Anion des vierwerthigen Vanadins scheint überhaupt nicht existenzfähig zu sein, denn für die bisher untersuchten wasserlöslichen Vanadite¹⁾ ist die Zusammensetzung $R'_2V_4O_9 + aq$ ermittelt, woraus man etwa auf eine der Metawolframsäure analoge Vanadinverbindung schliessen könnte, da man diese Körper ihrer ganzen Natur nach nicht als saure Salze betrachten kann. Das Fehlen eines nur ein Atom Vanadin enthaltenden Anions legt den Gedanken nahe, dass das Oxyd des vierwerthigen Vanadins nur sehr schwach saure Eigenschaften besitzt, und dass erst durch eine Condensation mehrerer Moleküle die Acidität so gesteigert wird, dass Salzbildung mit Basen erfolgen kann. Eine Aufklärung dieser bisher nur andeutungsweise bekannten Affinitätsverhältnisse scheint ermöglicht zu sein durch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden, aus denen bisher für das Studium anorganischer amphoterer Elektrolyte noch kein Nutzen gezogen ist.

Es sind jedoch die beiden Verbindungsreihen des vierwerthigen Vanadins nur so unzureichend untersucht, dass es vor dem Beginne

¹⁾ Dieser Name scheint consequenter zu sein als die bisher übliche Bezeichnung Hypovanadate.

specieller Messungen geboten schien, sowohl die Vanadylsalze als auch die Vanadite vom Standpunkte der präparativen Chemie näher zu studiren, besonders auch mit Rücksicht darauf, dass bei diesen amphoteren Elektrolyten vielfach Complexbildungen auftreten, welche zu berücksichtigen sind, wenn es sich um die Deutung physikalischer Messungen handelt. — Wir begannen zunächst mit der Untersuchung der Verbindungen des vierwerthigen Vanadins mit einigen Sauerstoffsäuren des Schwefels.

I. Vanadylsulfid und seine Mischsalze.

Trotzdem man in zahllosen Fällen die Einwirkung von schwefliger Säure auf Vanadate zur Herstellung von Vanadylsalzlösungen benutzt hat, sind doch bisher keine Verbindungen dieser Säure mit dem vierwerthigen Vanadin bekannt geworden. — Es ist uns gelungen, ein Vanadylsulfid und zwei Reihen von Alkalinanadylsulfiten herzustellen. Die Letzteren — sie mögen als »blaue« und »grüne« Salzreihe unterschieden werden — sind nach dem Schema $R'_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 + aq$ resp. $R'_2O \cdot 2SO_2 \cdot VO_2 + aq$ zusammengesetzt; sie entstehen leicht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Vanadate unter Zusatz verschiedener Mengen von Alkalisulfiten; das einfache Vanadylsulfid dagegen konnte in erheblichen Mengen nur auf Umwegen erhalten werden.

Typisch für den Verlauf der Reaction zwischen den Vanadaten und schwefliger Säure ist die Einwirkung der Letzteren auf Ammoniummetavanadat, die von uns am eingehendsten untersucht wurde.

Ammoniumvanadylsulfite.

Leitet man in eine Lösung oder Suspension des Ammoniumvanadates in Wasser einen Strom von schwefliger Säure ein, so färbt sich die Flüssigkeit — unter starker Erwärmung — zuerst grün (Mischfarbe von gelb und blau), sodann wird sie allmählich tief blau. Dampft man nun diese Lösung auf dem Wasserbade oder über concentrirter Schwefelsäure ein, so erhält man keine einheitliche Verbindung, sondern Gemenge der später zu beschreibenden Verbindungen auch dann, wenn man während des Concentrirens schweflige Säure einleitet. Aehnliche Resultate erhält man, wenn man 1 Mol.-Gew. Ammoniummetavanadat mit einem Mol.-Gew. Ammoniak versetzt, auf dieses Gemisch schweflige Säure bis zur Sättigung einwirken lässt und die entstandene Flüssigkeit auf dem Wasserbade oder über concentrirter Schwefelsäure verdunstet. Wenn man dagegen das mit schwefliger Säure abgesättigte Gemisch von einem Mol.-Gew. Ammoniumvanadat und einem Mol.-Gew. Ammoniak auch während des Eindampfens mit schwefliger Säure behandelt, so scheidet sich alsbald ein dunkelblaues homogenes

Krystallpulver ab. Denselben Körper erhält man aus der reducirten Vanadatlösung bei Zusatz von einem Mol.-Gew. neutralem Ammoniumsulfid nach hinreichender Concentration. Bei der Analyse ergab sich für dies blaue Ammoniumvanadylsulfid die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 3\text{VO}_2 + \text{H}_2\text{O}^1$.

Ber.	3VO_2	55.74,	2SO_2	28.60,	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	11.64,
Gef.	»	55.65, 55.45,	»	28.73, 29.07,	»	11.90, 11.84,
			Ber.	H_2O	4.02.	
			Gef.	»	3.72, 3.65.	

Unter dem Mikroskop lässt dieser Körper gut ausgebildete, länglich-rechteckige, blaue Tafeln erkennen. In kaltem Wasser löst sich das Salz scheinbar unzersetzt; beim Erhitzen entweicht aus der Lösung schweflige Säure; an der Luft ist das Salz einige Wochen unzersetzt haltbar.

Wenn man zu einer durch schweflige Säure reducirten, nicht zu concentrirten Ammoniumvanadatlösung allmählich grössere Mengen von neutraler Ammoniumsulfidlösung hinzufügt, so fällt zunächst ein blaugrauer krystallinischer Niederschlag aus, der aber nicht analysirt werden konnte, weil er sich nur äusserst schwierig absaugen lässt und sofort schweflige Säure abgibt, wenn er beginnt, trocken zu werden. Lässt man diesen Niederschlag in der ursprünglichen Flüssigkeit und fügt noch mehr Ammoniumsulfid hinzu, so löst er sich leicht wieder mit tiefgrüner Farbe. Beim Eindampfen dieser Lösung erhält man ein krystallinisches hellgrünes Product, das unter dem Mikroskop hellgrüne rechteckige Tafeln erkennen lässt. Dieses grüne Ammoniumvanadylsulfid besitzt die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot \text{VO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber.	VO_2	27.68,	2SO_2	42.78,
Gef.	»	27.60, 27.63, 27.66,	»	42.24, 41.43,
Ber.	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	17.41,	H_2O	12.13.
Gef.	»	17.44, 17.18, 17.47,	»	12.72, 13.02.

In kaltem Wasser ist das Salz nur unter Zersetzung — Entwicklung von schwefliger Säure — mit grüner Farbe löslich; dagegen ist es luftbeständig.

Kaliumvanadylsulfite.

Eine Lösung von Kaliummetavanadat (hergestellt durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Ammoniummetavanadat mit 1 Mol.-Gew. Aetzkali) verhält sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure durchaus analog der Ammoniumvanadatlösung. Dementsprechend gelang es auch, zwei verschiedene Kaliumvanadylsulfite zu gewinnen.

¹⁾ Die hier und im Folgenden angeführten Analysenzahlen sind Mittelwerthe einer grösseren Anzahl von Bestimmungen, die an mindestens zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt wurden.

Das blaue Kaliumvanadylsulfid, $K_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2$ erhält man, wenn man die mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd versetzte Lösung von einem Mol.-Gew. Kaliummetavanadat mit schwefliger Säure reducirt und die entstandene tiefblaue Lösung unter fortgesetztem Einleiten von schwefliger Säure auf dem Wasserbade concentrirt. Ebenso entsteht es leicht bei Zusatz von einem Mol.-Gew. neutralem Kaliumsulfid zu einer durch schweflige Säure reducirten Lösung von einem Mol.-Gew. Kaliummetavanadat bei hinreichender Concentration. Die Analyse führte zu den folgenden Zahlen:

Ber. $3VO_2$	52.89,	$2SO_2$	27.14,	K_2O	19.97.
Gef. »	52.77, 53.03,	»	27.75, 27.33,	»	20.21, 20.34.

Das tiefblaue Salz krystallisirt in mikroskopischen Tafeln von rhombischem Umriss; es zersetzt sich bald an der Luft, löst sich in Wasser aber scheinbar unzersetzt auf. Seine Löslichkeit ist jedoch wesentlich geringer als die des entsprechenden Ammoniumsalses, worauf bei der Darstellung Rücksicht zu nehmen ist.

Grünes Kaliumvanadylsulfid, $K_2O \cdot 2SO_2 \cdot VO_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$, wird aus Kaliummetavanadat und Kaliumsulfid genau in gleicher Weise gewonnen wie das entsprechende Ammoniumsals. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden Daten:

Ber. VO_2	20.56,	$2SO_2$	31.66,	K_2O	23.30,
Gef. »	20.65, 20.60,	»	31.66, 31.66,	»	23.74, 23.51,

Ber. $5\frac{1}{2}H_2O$	24.48.
Gef. »	23.95, 24.23.

Unter dem Mikroskop zeigt der Körper länglich rechteckige Tafeln; er löst sich in Wasser unzersetzt auf und lässt sich umkrystallisiren. Auch ist er durchaus luftbeständig.

Natriumvanadylsulfite.

Diese Körper unterscheiden sich von den entsprechenden Ammonium- und Kalium-Salzen durch ihre grössere Zersetzlichkeit.

Das blaue Natriumvanadylsulfid, $Na_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 + 4H_2O$ wird am sichersten erhalten, wenn man Natriummetavanadat (1 Mol.-Gew.) durch schweflige Säure reducirt, die Lösung mit einem Mol.-Gew. neutralem Natriumsulfid versetzt und sodann über concentrirter Schwefelsäure feindampfen lässt. Jede Erwärmung ist zu vermeiden, weil sonst Zersetzung eintritt. Die Krystallisation des Natriumsalzes beginnt erst nach längerer Zeit; es gelingt dann aber, prismatische Krystalle von mehreren Millimetern Länge zu erhalten, während die sämmtlichen anderen Vanadylsulfite bisher nur als mikrokrystallinische Pulver gewonnen wurden. Die Analyse führte zu den folgenden Werthen:

Ber.	3 VO ₂	48.73,	2SO ₂	25.04,	Na ₂ O	12.16,
Gef.	»	48.54, 48.57,	»	25.68, 25.37,	»	12.72, 12.26,
			Ber.	4H ₂ O	14.07.	
			Gef.	»	13.17, 13.80.	

In kaltem Wasser löst sich das Salz unzersetzt; beim Erhitzen entlässt die Lösung schweflige Säure, wobei sie sich dunkelgrün färbt. An der Luft ist der Körper nicht dauernd haltbar.

Zur Orientirung über die Constitution des blauen Natriumvanadylsulfits wurde ein qualitativer Ueberführungsversuch angestellt, bei dem sich zeigte, dass das Vanadin an die Anode wandert. Demnach liegt die Vermuthung nahe, dass es sich hier um das Natriumsalz einer vanadylschwefligen Säure handelt.

Das grüne Natriumvanadylsulfid, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot \text{VO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, entsteht genau in der gleichen Weise wie die entsprechenden Salze des Kaliums und des Ammoniums. Es ist diesen Letzteren auch äusserlich sehr ähnlich, zersetzt sich aber schneller. Seine Formel ergibt sich aus den folgenden Analysenwerthen:

Ber.	VO ₂	22.88,	2SO ₂	35.24,	Na ₂ O	17.09,
Gef.	»	22.99, 22.45, 22.83,	»	35.34, 35.65,	»	17.36, 17.20,
			Ber.	5 H ₂ O	24.79.	
			Gef.	»	24.85, 24.66.	

Das Salz löst sich in Wasser nur unter erheblicher Zersetzung, was aus der starken Entwicklung von schwefliger Säure beim Auflösen hervorgeht.

Vanadylsulfid.

Leitet man in eine Suspension von Vanadinpentoxyd oder von dessen Hydrat in Wasser schweflige Säure ein, so findet auch bei dauernder Einwirkung der Letzteren nur partielle Reduction statt. Es scheint sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Vanadinpentoxyd, dem Tetroxyd (V₂O₄), der Schwefelsäure und der schwefligen Säure herzustellen, was daraus hervorgeht, dass man beim Eindampfen solcher Lösungen stets Producte erhält, die Vanadinpentoxyd enthalten und die in der älteren Literatur als »vanadinsaures Vanadyl« beschrieben sind. Eine von Vanadinsäure freie Lösung erhält man leicht auf einem Umwege, wenn man Ammoniumvanadat mit soviel Baryumhydroxyd versetzt, dass sich Baryummetavanadat bildet, das gesammte Ammoniak fortkocht und in die Masse dauernd schweflige Säure einleitet. Durch Reduction der Vanadinsäure wird dann gerade soviel Schwefelsäure gebildet, als zur völligen Ausfällung des Baryums als Sulfat nothwendig ist. Filtrirt man das Letztere ab, so erhält man eine Lösung, die nur vierwerthiges Vanadin neben schwefliger Säure enthält. Wenn man diese Lösung auf dem Wasserbade unter fortwährendem Einleiten von schwefliger Säure ab-

dampft, so scheidet sich bei hinreichender Concentration ein dunkelbraunes, mikrokrystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $3 \text{VO}_2 \cdot 2 \text{SO}_2 + 4.5 \text{H}_2\text{O}$ ab.

Ber.	3VO_2	54.43,	2SO_2	27.91,	$4.5 \text{H}_2\text{O}$	17.66.
Gef.	»	54.93, 54.50,	»	27.65, 27.56,	»	17.42, 17.94.

Unter dem Mikroskop lässt das Salz quadratische Tafeln erkennen. In Wasser löst es sich scheinbar ohne Zersetzung auf. Beim längeren Liegen an der Luft zersetzt es sich unter Abgabe von schwefliger Säure.

Ob dieser Körper als Vanadylsulfid oder als freie vanadylschweflige Säure zu betrachten ist, kann erst die physikalische Untersuchung ergeben. Seiner Zusammensetzung nach ist er die den »blauen« Alkalivanadylsulfiden zu Grunde liegende freie Säure von der Formel $\text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{SO}_2 \cdot 3 \text{VO}_2 + 3.5 \text{H}_2\text{O}$; denn durch Ersatz eines Wassermoleküls durch R_2O kann man sich aus dem Letzteren die Ersteren entstanden denken. Für diese Auffassung spricht der oben beim Natriumsalz angegebene Ueberführungsversuch.

II. Verbindungen des vierwerthigen Vanadins mit Schwefelsäure.

Einfache Sulfate des Vanadylradicales sind zuerst von Berzelius ¹⁾ dargestellt worden. Später beschäftigten sich Crow ²⁾ und Gerland ³⁾ mit diesen Körpern. Der Letztere beschreibt ein neutrales und ein saures Sulfat: $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2 + x \text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)(\text{SO}_4\text{H})_2 + x \text{H}_2\text{O}$, die beide in Form sehr verschiedener Hydrate auftreten. Bildungs- und Existenz-Bedingungen dieser Körper sind aber recht wenig aufgeklärt, sodass eine erneute Untersuchung derselben geboten schien. — Die Schwierigkeit beim Studium dieser Vanadylsulfate liegt darin, dass sie in Wasser sehr leicht übersättigte Lösungen bilden, die zu glasartigen Massen eintrocknen. Da nun a priori zu erwarten war, dass die Mischsalze leichter in krystallinischer Form zu erhalten wären als die bereits bekannten, einfachen Sulfate, so begannen wir mit der Darstellung der Ersteren. Es zeigte sich aber bald, dass auch die Mischsalze des Vanadylsulfats mit den Alkalisulfaten bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser nicht ohne Weiteres auskrystallisiren; dagegen sind sie leicht zu erhalten aus stark schwefelsauren Lösungen bei 100° und oberhalb dieser Temperatur. Unter diesen Bedingungen nämlich bilden sich Körper mit geringem Wasser-

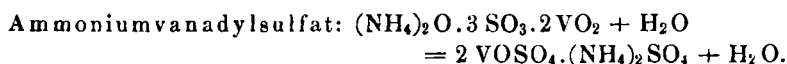
¹⁾ Pogg. Ann. 22, 1.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 30, 453.

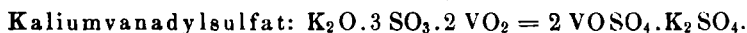
³⁾ Diese Berichte 10, 2101 [1877] und 11, 98 [1878].

gehalt, die ja ganz allgemein wenig Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen zeigen.

Für die Darstellung der Mischsalze des Vanadylsulfates gingen wir von einer durch schweflige Säure reducirten, schwefelsauren Lösung der Alkalinanadate aus, die mit einem Ueberschuss von Alkalisulfat (2–3 Mol.) versetzt und zunächst auf dem Wasserbade bis zur Schwefelsäureconsistenz eingedampft wurde. Beim weiteren Erhitzen der Lösung auf dem Finkener-Thurm (oder beim längeren Stehen bei 100°) schieden sich dann die Mischsalze in Form hellblauer, mikrokristallinischer Pulver in reichlicher Menge ab. Man kann sie von der anhängenden Schwefelsäure sehr leicht befreien, indem man sie durch einen Gooch-Tiegel absaugt und mit Wasser auswäscht; in Letzterem sind sie zwar in grosser Menge, aber nur sehr langsam löslich. Die so gewonnenen Körper sind nach dem Typus $R'_2O \cdot 3 SO_3 \cdot 2 VO_2 + x H_2O$ zusammengesetzt.

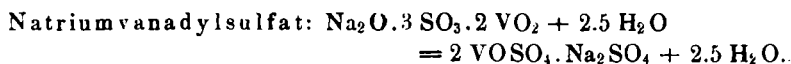


Ber. $2 VO_2$ 34.92, $3 SO_3$ 50.36, $(NH_4)_2O$ 10.94, H_2O 3.78,
Gef. » 34.98, 34.62, » 50.19, 50.45, » 10.61, 10.66, » 4.20, 3.75.



Ber. $2 VO_2$ 33.22, $3 SO_3$ 47.97, K_2O 18.81.

Gef. » 33.40, » 48.44, » 18.36.



Ber. $2 VO_2$ 32.39, $3 SO_3$ 46.75, Na_2O 12.10, $2.5 H_2O$ 8.76.
Gef. » 32.66, 32.48, » 46.35, » 12.03, 11.71, » 9.00, 8.96.

Die Alkalinanadylsulfate sind ausserordentlich hygroscopisch. Unter dem Mikroskop lassen sie alle viereckige, gut ausgebildete Tafeln erkennen.

Neben diesen Mischsalzen scheint noch eine zweite Reihe von der Zusammensetzung $R'_2O \cdot 2 SO_3 \cdot VO_2 + aq$ zu existiren; wenigstens ist es uns gelungen, ein Ammoniumsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot VOSO_4 + 3.5 H_2O$ zu erhalten. —

Ogleich die Revision der Gerland'schen Versuche noch nicht ausgeführt ist, lässt sich doch schon jetzt mit einiger Sicherheit sagen, dass das Gerland'sche »saure« Sulfat, $V_2O_5(SO_4)(SO_4H)_2 + x H_2O = H_2O \cdot 3 SO_3 \cdot 2 VO_2 + x H_2O$, nichts anderes ist, als die den beschriebenen Alkalinanadylsulfaten, $R'_2O \cdot 3 SO_3 \cdot 2 VO_2$, zu Grunde liegende freie Säure.

Unsere nächste Aufgabe ist es nun, das hier vorliegende Versuchsmaterial für die in der Einleitung angegebenen Zwecke auszu-

werthen; weiterhin sollen dann noch einige andere Vanadylverbindungen, z. B. das Chlorid und das Oxalat, in dem gleichen Sinne bearbeitet werden ¹⁾).

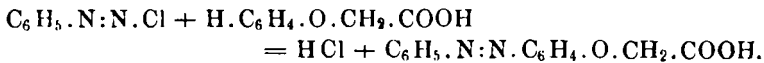
Berlin N., November 1901. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium.

590. J. Mai und F. Schwabacher: Einwirkung von Monochloressigsäure auf Oxyazoverbindungen.

(Eingegangen 22. November 1901).

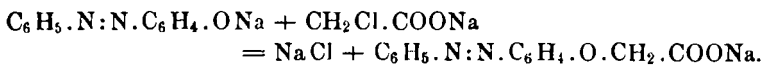
Nachdem aromatische Glycinderivate des Oestere zu Azofarbstoffen combinirt wurden, lag der Gedanke nahe, auch die dem Phenylglycin ähnlich constituirte Phenoxylessigsäure mit Diazokörpern zu paaren, um Carboxymethoxyazoverbindungen zu gewinnen, die zu jenen in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Tropäoline zu den Chrysoindinen.

Es war folgende Reaction zu erwarten:



Da weder Diazobenzolchlorid noch *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Phenoxylessigsäure reagierte, so schlugen wir, um zu Azofarbstoffen mit der auxochromen Gruppe $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ zu gelangen, den directen Weg ein und behandelten den fertigen Oxyazokörper mit Monochloressigsäure bei Anwesenheit von Alkali.

Monochloressigsäure und *p*-Oxyazobenzol.



Man verfährt am besten nach folgender Vorschrift:

5 g Oxyazobenzol, 2 g Natriumhydroxyd und 2.5 g Chloressigsäure löst man in 100 ccm Wasser und erhitzt die Lösung in einer Porzellanschale über freiem Feuer, bis sich eine breiartige Masse bildet, worauf man auf dem Wasserbade bis zur Staubtrockne eindampft. Der Rückstand wird durch Erwärmen mit 20 ccm 5-proc. Natronlauge aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich ein orangerother Körper ab, der abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet wird. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure bildet sich aus dem Natriumsalz die gelb gefärbte, freie Säure,

¹⁾ Mit dem Studium der Verbindungen, die vierwerthiges Vanadin als Anion enthalten, ist bereits begonnen worden.