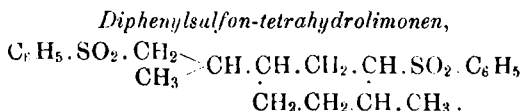


mit 5.5 g Thiophenol in Eisessig-Schwefelsäure zwei Monate stehen gelassen, von etwas Phenyldisulfid abfiltrirt, in Wasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt und letztere Lösung oxydirt. Das Oxydationsproduct krystallisirte aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schnp. 236—237° unter Zersetzung. Es war leicht löslich in Aether und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und erwies sich als



0.1048 g Sb.-t.: 0.1168 g BaSO₄.

C₂₂H₂₈O₄S₂. Ber. S 15.2. Gef. S 15.2.

Im Limonen hatten also beide Doppelbindungen Mercaptan addirt.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde von Hrn. J. S. Tscharno ausgeführt.

102. Wilhelm Prandtl: Ueber das Spratzen der Alkalivanadate.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 23. Januar 1905.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Trennung von Vanadin- und Phosphor-Säure, die Hr. F. Knöpfle unter meiner Leitung ausführte, beobachtete ich, dass eine Schmelze von Vanadinpentoxyd und Natriumphosphat unter lebhafter Sauerstoffentwicklung erstarrte. Nach dem Lösen der Schmelze in heissem ammoniakalischem Wasser hinterblieb ein grauschwarzes krystallinisches Pulver von Graphitglanz, das sich auch durch concentrirte Salpetersäure nicht zu Pentoxyd oxydiren liess, obwohl es zweifellos eine niedere Oxydationsstufe des Vanadins enthielt; in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löste es sich langsam auf. Dieses Pulver besass die bemerkenswerthe Eigenschaft, beim Schmelzen bei Rothgluth Luftsaurestoff aufzunehmen und ihn beim Erstarren unter lebhaftem Aufschäumen wieder abzugeben, ohne sich dabei irgendwie zu verändern.

Ueber beide Erscheinungen — sowohl über die Sauerstoffentwicklung der Schmelze, als auch über die Bildung des unlöslichen Körpers —

finden sich Notizen in der Literatur. Hautefeuille¹⁾ giebt an, dass die Alkalinanadate in geschmolzenem Zustande aus der Luft Sauerstoff aufnehmen und beim Erstarren nach Art des Silbers und der Bleiglätte spratzen. Er bestimmte in einem ähnlichen Apparate, wie ihn Dumas zu seiner Untersuchung über das Spratzen des Silbers verwendet hatte, die Menge des abgegebenen Sauerstoffs, indem er die Alkalinanadate im Vacuum erstarren liess. Er constatirte, dass die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs um so grösser, je saurer das Vanadat ist. Rammelsberg²⁾ erhielt beim Glühen oxydhaltiger Vanadinsäure mit Lithiumcarbonat und Auslaugen der Schmelze schwarze, mikroskopische Krystalle eines vanadinsauren Vanadinoxides, das nur Spuren von Lithium enthielt und sich in verdünnter Salpeter- und Schwefel-Säure mit blaugrüner Farbe löste. Von einer Sauerstoffentwicklung erwähnt er nichts, wiewohl sie zweifellos eintrat. Hautefeuille hat anscheinend seine Schmelzen chemisch nicht weiter untersucht; er war offenbar überzeugt, dass beim Schmelzen von sauren Alkalinanadaten bzw. bei deren Darstellung aus Vanadinsäure und Alkalicarbonaten keine andere chemische Reaction eintreten könne, als eben die Bildung saurer Vanadate. Denn bezüglich der Sauerstoffentwicklung beim Erstarren einer Schmelze von Vanadinpentoxyd und Alkalicarbonat bemerkt er: »Le dégagement d'oxygène ne peut être attribué à la décomposition de l'acide vanadique par la chaleur produite par la combinaison de cet acide avec l'alcali, car c'est un abaissement de température qui le détermine.«

Da ich mich nun überzeuge, dass der unlösliche Körper jedesmal auftritt, wenn man Vanadinpentoxyd mit wenig Alkali-Carbonat oder -Phosphat zusammenschmilzt, und da ich einen Zusammenhang zwischen seiner Bildung und der Sauerstoffentwicklung vermuthete, verfolgte ich die Sache weiter.³⁾

Das bisherige Ergebniss meiner Untersuchung ist Folgendes: Wenn man Vanadinpentoxyd mit wenig (ca. 10 pCt.) Alkali-Carbonat oder -Phosphat zusammenschmilzt, bilden sich bisher noch nicht beschriebene, gut krystallisirte Alkalinanadovanadate. Eine Natriumverbindung von der Zusammensetzung $5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$ und eine Kaliumverbindung $8V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot K_2O$ sind weiter unten beschrieben. Diese

¹⁾ Compt. rend. 90, 744—747 [1880].

²⁾ Sitzungsber. Akad. Berlin. 1883 I. Halbbd., 20—21: Ann. Phys. (Wiedemann) [2] 20, 928—948 [1883].

³⁾ Dass die Bildung dieses Körpers, wie Rammelsberg angiebt, davon herrührt, dass die verwendete Vanadinsäure niedere Vanadinoxide enthielt, ist nicht anzunehmen, da sie ja sogar unter Freiwerden von Sauerstoff vor sich geht.

Verbindungen schmelzen an der Luft bei dunkler Rothgluth unter gleichzeitiger Aufnahme von soviel Sauerstoff, als nöthig ist, um alles Vanadin in Pentoxyd überzuführen, und gehen dabei in saure Vanadate über. Bei Erniedrigung der Temperatur krystallisiren sie unter spontaner Reduction und gleichzeitiger Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs wieder in ihrer ursprünglichen Form aus. Es tritt hier also eine (anscheinend bisher noch nicht beobachtete) **Disso-ciation** einer sauerstoffreicheren Verbindung in eine sauerstoffärmere und freien Sauerstoff bei **Temperaturerniedrigung** ein.

Natrium-vanadicovanadat, $5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$.

Darstellung. 50 g Vanadinpentoxyd werden mit 6 g (wasserfreiem) Natriumcarbonat und ca. 1 ccm syrupöser Phosphorsäure²⁾ in einer Platinschale³⁾ am Gebläse zusammenschmolzen, bis (bei Rothgluth) eine ziemlich leicht bewegliche, homogene Flüssigkeit erzielt ist. Dann lässt man die Temperatur möglichst langsam sinken, indem man die Flamme langsam immer kleiner und kleiner macht. In dem **Maasse**, als die **Krystallisation** der Schmelze fortschreitet, wird die Sauerstoffentwicklung immer lebhafter. Wenn das Innere der Schmelze erstarrt, wird häufig die bereits feste Oberfläche nochmals flüssig: es bilden sich **Ausstülpungen** und kleine **Krater**, aus denen der Sauerstoff so lebhaft entweicht, dass sich glimmende Holzspähne leicht daran entzünden lassen. Die Gasentwicklung ist von einem prasselnden Geräusch begleitet. Die langsam erkaltete Schmelze stellt ein **Aggregat** von dunkelstahlblau glänzenden, bis zu 1 cm langen, parallel aneinander gelagerten Nadeln dar; da sie wegen der Gasentwicklung unter **Expansion** erstarrt, lässt sie sich nicht ohne weiteres von der Schale ablösen. Nach andauernder **Extraction** mit kochendem, eventuell schwach ammoniakalischem Wasser zerfällt sie schliesslich; die losen **Krystalle** werden dann abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Phosphorsäurereaction mehr giebt. Die Ausbeute ist sehr gut und beträgt ca. 40–45 g.

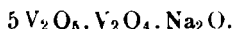
Eigenschaften. Dunkelstahlblaue, stark glänzende, spröde, wahrscheinlich rhombische Nadeln, mit paralleler Auslöschung und starkem **Pleochroismus**; in sehr dünnen Blättchen epidotgrün durchscheinend.⁴⁾ Die Krystalle sind in Wasser ganz unlöslich und werden von concentrirter Salpetersäure auch beim Kochen nicht verändert.

²⁾ Die Phosphorsäure tritt nicht in die Verbindung ein: sie begünstigt jedoch nach meiner Erfahrung als Flussmittel die Krystallisation in hohem **Maasse**.

³⁾ Platin wird von der Schmelze nicht im mindesten angegriffen.

⁴⁾ Die krystallographischen Angaben verdanke ich Hrn. Dr. H. Steinmetz.

Von heissem, verdünntem Ammoniak, noch mehr von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, werden sie unter Oxydation langsam angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung grün. Die Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel:



Zur Bestimmung des Tetroxydes wurde die Substanz im Einschmelzrohr in einer Kohlensäureatmosphäre mit wässriger Schwefelsäure auf ca. 200° bis zu völliger Lösung erhitzt und der Reductionswerth der grünen Lösung gegen Permanganat ermittelt. Nach der Reduction mit schwefliger Säure ergab eine zweite Titration mit Permanganat das gesammte Vanadin. Zur Bestimmung des Alkalis wurde in einer anderen Portion das Vanadin mit Bleiacetat abgeschieden.

I. Angew. Stbst.: 1.5605 g. Gef.: 14,1 ccm KMnO_4 -Lösung (1 ccm = 0.00660 g KMnO_4) zur Oxydation des V_2O_4 ; 78.50 ccm zur Oxydation des gesammten Vanadiums.

II. Angew. Stbst.: 1.3532 g. Gef.: $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.1938$ g.

III. Angew. Stbst.: 1.1502 g. Gef.: 9.6 ccm KMnO_4 -Lösung zur Oxydation des V_2O_4 ; 57.50 ccm zur Oxydation des gesammten Vanadins.

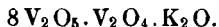
IV. Angew. Stbst.: 1.0646 g. Gef.: $\text{V}_2\text{O}_5 = 1.0169$ g. $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.1534$ g.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$:
V	53.72	—	53.02	53.63	53.84 pCt.
V_2O_5	78.51	—	79.22	—	79.96 »
V_2O_4	15.68	—	14.49	—	14.59 »
Na_2O	—	6.25	—	6.29	5.45 »

Kalium-vanadicovanadat, $8 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}$.

Darstellung aus 20 g Vanadinpentoxyd, 3 g Kaliumcarbonat und ca. 0.5 ccm syrupöser Phosphorsäure in der beim Natriumsalz beschriebenen Weise. Die Schmelze entwickelt nicht so lebhaft Sauerstoff wie die der Natriumverbindung und ist leichter schmelzbar.

Die Eigenschaften des Kaliumvanadicovanadates entsprechen im allgemeinen denen der Natriumverbindung. Die Analyse ergibt die Formel



I. Angew. Stbst.: 0.7064 g. Gef.: für das gesammte Vanadin 35.4 ccm KMnO_4 -Lösung (1 ccm = 0.00660 g KMnO_4); $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.0676$ g.

II. Angew. Stbst.: 0.6327 g. Gef.: für V_2O_4 3.75 ccm KMnO_4 -Lösung; für das gesammte Vanadin 31.75 ccm.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$8 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}$:
V	53.52	53.59	53.58 pCt.
V_2O_5	—	84.19	84.84 »
V_2O_4	—	10.28	9.68 »
K_2O	5.18	—	5.48 »

Die beiden beschriebenen Vanadicovanadate nehmen ebenso wie auch die entsprechenden Lithium- und Silber-Verbindungen, die noch nicht näher untersucht sind, beim Schmelzen an der Luft Sauerstoff auf, indem sie dabei in saure Vanadate übergehen, und geben ihn beim Sinken der Temperatur wieder ab, indem sie wieder ihre ursprüngliche Zusammensetzung annehmen. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen folgende Thatsachen:

1. Während die festen Körper (ebenso wie ihre Lösungen und wie die Lösungen aller Vanadicovanadate) im durchfallenden Lichte grün sind, ist ihre Schmelze rothbraun durchscheinend, wie die des reinen Pentoxyds.

2. Werden diese Verbindungen an der Luft geschmolzen und dann in geschmolzenem Zustande in eine völlig sauerstofffreie Kohlensäureatmosphäre gebracht, so verlieren sie darin den aufgenommenen Sauerstoff nicht durch Diffusion, geben ihn aber beim Erstarren unter Spratzen ab. In einer vollständig sauerstofffreien Atmosphäre lassen sie sich nicht bezw. erst bei bedeutend höherer Temperatur zum Schmelzen bringen.

Ich erhitze ca. 1–2 g des Natriumvanadicovanadates in einem Platinschiffchen im Verbrennungssofen in einer Luftatmosphäre zum Schmelzen (bei dunkler Rothgluth) und verdrängte dann die Luft durch vollständig sauerstofffreie Kohlensäure¹⁾. Beim Erkalten der Schmelze trat lebhaftes Spratzen ein. Der entwickelte Sauerstoff wurde durch Kohlensäure vertrieben und über 30-proc. Kalilauge in einem Azotometer aufgefangen (s. unten). Völlig wird der aufgenommene Sauerstoff bei gewöhnlichem Drucke auch nach wiederholtem Erhitzen und Erkaltenlassen niemals abgegeben, da die erstarrte Oberfläche der Schmelze das Entweichen des Sauerstoffs aus dem Innern verhindert. In dem Maasse, als das Natriumvanadicovanadat den aufgenommenen Sauerstoff verliert, wird es schwerer schmelzbar; bei mehreren Versuchen konnte ich es in der sauerstofffreien Kohlensäureatmosphäre nicht mehr zum Schmelzen bringen, obwohl ich es auf helle Rothgluth bis zum Weichwerden des Verbrennungsrohres erhitze. Leider fehlten mir bisher die Mittel, Temperaturmessungen vorzunehmen.

3. Mit Rücksicht auf den Umstand, dass der aufgenommene Sauerstoff nicht vollständig abgegeben, sondern zum Theil zurück-

¹⁾ Die Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure entwickelt, durch Wasser von mitgerissener Salzsäure, durch concentrirte Schwefelsäure von Feuchtigkeit und durch Ueberleiten über eine ca. 40 cm lange Schicht glühenden Kupfers (aus Kupferoxyd reducirt) von dem unvermeidlich beigemengten Luftsauerstoff befreit. Alle Kautschukverbindungen des Apparates waren mit einem dicken Paraffinüberzuge versehen.

gehalten wird¹⁾, entspricht die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs annähernd der Menge, die zur Oxydation des Vanadicovanadates zu saurem Vanadat erforderlich ist.

I. 1.5083 g Natriumvanadicovanadat entwickelten 13.6 ccm Sauerstoff (13°, 722 mm, gemessen über 30-proc. Kalilauge) oder 1.15 pCt.

II. 1.0546 g Natriumvanadicovanadat entwickelten 9.8 ccm Sauerstoff (bei 11° und 723.5 mm, gemessen über 30-proc. Kalilauge) oder 1.20 pCt.

III. 1.1342 g Kaliumvanadicovanadat entwickelten 5.4 ccm Sauerstoff (gemessen bei 10° und 710 mm, über 30-proc. Kalilauge) oder 0.61 pCt.

Die berechnete Sauerstoffmenge beträgt beim Natriumvanadicovanadat 1.40 pCt., bei der Kaliumverbindung 0.93 pCt.

Ich beabsichtige, zur exacten Bestimmung des abgegebenen Sauerstoffes einen Apparat zu construiren, der gestattet, das Spratzen unter vermindertem Drucke vor sich gehen zu lassen.

4. Die Bildung von Vanadicovanadaten erklärt auch die schon von Hautefeuille beobachtete Thatsache, dass beim Zusammenschmelzen von Alkalicarbonaten und Vanadinpentoxyd im Vacuum beim Erstarren der Schmelze eine Sauerstoffentwicklung eintritt.

5. Die von Hautefeuille beobachteten Verschiedenheiten in der Menge des aufgenommenen bezw. abgegebenen Sauerstoffs bei den verschiedenen Alkivanadaten finden ihre Erklärung in der Zusammensetzung des jeweils gebildeten Vanadicovanadates.

Vielleicht lassen sich auch andere Spratzercheinungen auf ähnliche Weise erklären. wie ich dies im Vorhergehenden für das Spratzen der sauren Vanadate bezw. Vanadicovanadate der Alkalien gethan habe. In der That geben Holborn und Day²⁾ an, dass der Erstarrungspunkt des Silbers, das mit Sauerstoff gesättigt ist, ungefähr bei 940° liegt, während es ohne Zutritt von Sauerstoff erst bei 961.5° schmilzt bezw. erstarrt.

Ich beabsichtige, meine Untersuchung noch auf weitere Vanadicovanadate auszudehnen, und vor allem auch die aufgenommenen Sauerstoffmengen genauer zu bestimmen, als es mir bei meiner bisherigen Versuchsanordnung möglich war.

¹⁾ Auch beim Spratzen in Luft wird nicht aller aufgenommene Sauerstoff abgegeben, namentlich wenn die Schmelze in etwas dickerer Schicht erstarrte. So zeigten z. B. 1.0854 g Natriumvanadicovanadat nach dem Schmelzen und Spratzen eine Gewichtszunahme von 0.0024 g = 0.22 pCt.

²⁾ Ann. Phys. [4] 2, 528 [1904].