

alsbald eine schwache Gelbfärbung annahm, schieden sich nach 24 Stunden glänzende Krystallblättchen aus, die sich als ein dem Strecker'schen Salze analoges Doppelsalz von äthylsulfonsaurem Natrium mit Natriumrhodanid erwiesen.

$(C_2H_5SO_3Na)_4NaCNS$ . Ber. Na 18.88, CNS 9.52.

Gef. » 18.17, » 10.01.

Nach dieser Beobachtung steht die merkwürdige Einwirkung der Alkalihalogenverbindungen auf Ester der Schwefligsäure in unzweifelhaftem Zusammenhang mit der Bildung von Complexverbindungen, die sich in allen Fällen in die stabilsten Derivate der schwefligen Säure, in die Alkylsulfonate, umlagern. Zur Erklärung der Structur der alkylschwefligsauren Salze ist hier allerdings eine weitere Handhabung nicht gegeben.

Eine Isomerie, die der zwischen Alkylsulfonaten und den alkylschwefligsauren Salzen vollständig analog ist, ist die zwischen oxyalkylsulfonsauren Salzen und Aldehydbisulfid-Verbindungen, z. B. zwischen oxymethansulfonsaurem Kalium und Formaldehyd-Kaliumbisulfid. Mit der Untersuchung dieser Isomeren, speciell ihren Umlagerungen ineinander, ist der Eine von uns schon längerer Zeit beschäftigt. Ob die Structurformeln der Aldehydbisulfidverbindungen,  $R.CH < \begin{matrix} OH \\ O.SO.OM \end{matrix}$ , die Reinking, Debnel und Labhardt in ihrer jüngst erschienenen, denselben Gegenstand behandelnden Untersuchung aufstellen, und nach der diese Verbindungen als Derivate einer symmetrischen, schwefligen Säure betrachtet werden, berechtigt ist, erscheint uns nach unseren Erfahrungen zweifelhaft und soll erst später eingehender besprochen werden.

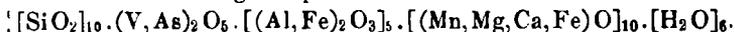
Wissensch.-Chem. Laboratorium. Berlin N, 19. März 1905.

## 228. Wilhelm Prandtl: Ueber complexe Verbindungen des fünfwerthigen Vanadins mit vierwerthigen Elementen.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie d. kgl. Universit. München.]  
(Eingeg. am 18. März 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. A. Rosenheim).

Unter den natürlich vorkommenden Vanadinverbindungen ist vom chemischen Standpunkte aus eine der bemerkenswerthen der Ardennit. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1069 [1905].

Wie ich kürzlich in einer an anderem Orte<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung ausführte, dürfte er als das Mangan-Thonerde-Salz einer complexen Kieselsäure- bzw. Kieselsäure-Säure zu betrachten und mit einigen anderen seltenen Mineralien (Pyrochlor, Dysanalyt, Aeschnit, Euxenit u. s. w.), in denen analoge, complexe Säuren zwischen vierwerthigen (Si, Ti, Zr, Th) und fünfwerthigen (Nb, Ta) Elementen anzunehmen sind, in eine Gruppe zu stellen sein.

Das natürliche Vorkommen des Ardennits, wie auch das analytische Verhalten von Lösungen, die neben vierwerthigen Elementen Vanadinsäure enthalten, machten es sehr wahrscheinlich, dass das fünfwerthige Vanadin dazu neigt, mit vierwerthigen Elementen complexe Verbindungen zu bilden.

Derartige Verbindungen sind auch schon vereinzelt dargestellt worden; so vor allem die Vanadicovanadate und Alkalinivanadicovanadate<sup>2)</sup>, die Phosphor- und Arsen-Vanadicovanadate<sup>3)</sup>, die Vanadinoxalate<sup>4)</sup> und einige Thoriumvanadate.<sup>5)</sup> Noch sehr wenig untersucht sind die Stanni- und Zirkonium-Vanadate<sup>6)</sup>, sowie die Verbindung  $2V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3SiO_2 + 6H_2O$ , die von Berzelius<sup>6)</sup> beschrieben wird.

Ich bin seit längerer Zeit damit beschäftigt, nicht nur die letztgenannten Verbindungen einem eingehenden Studium zu unterziehen, sondern auch das Verhalten anderer vierwerthiger Elemente gegen Vanadinpentoxid zu prüfen, und habe bereits eine Anzahl z. Th. sehr gut krystallisirter, neuer Verbindungen erhalten. Meine Untersuchung soll zugleich darthun, in wie weit sich die verschiedenen vierwerthigen Elemente der IV., V. und VI. Gruppe des periodischen Systems in ihren Verbindungen zu ersetzen vermögen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kryst. 40, 392—395 [1905].

<sup>2)</sup> Berzelius, Pogg. Ann. 22, 1—67 [1831]; Rammelsberg, Sitzber. d. Berlin. Akad. 1883, I, 20—21; Ditte, Compt. rend. 101, 1487—1490 [1885]; Gibbs, Proc. Amer. Acad. 21, 69—78 [1885—1886]; Brierley, Journ. chem. Soc. 49, 30—36 [1886]; Cioci, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 19, 308 [1899]; W. Prandtl, diese Ber. 38, 657—662 [1905].

<sup>3)</sup> Gibbs, Proc. Amer. Acad. 21, 60—69 [1885—1886].

<sup>4)</sup> Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, 368 [1893]; 11, 225—248 [1896]; diese Ber. 26, 1191—1194 [1893]; Itzig, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 21, 15—18 [1899].

<sup>5)</sup> Berzelius, l. c.; Volck, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 6, 164—167 [1894]; Cleve, Bihang Svensk. Akad. Handl. 2, Nr. 6, 21 [1874].

<sup>6)</sup> Berzelius, l. c.

*I. Verbindungen, die fünfwerthiges Vanadin und vierwerthiges Selen enthalten.*

Experimentell bearbeitet von Fritz Lustig.

1. Die vanadinselenige Säure,  $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O + 6aq$   
bezw.  $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O + 10aq$ .

Wenn man pulverförmiges Vanadinpentoxyd<sup>1)</sup> mit einer Lösung von seleniger Säure zusammenrührt und dann erwärmt, nimmt die anfangs dünnflüssige Masse eine kleisterähnliche Beschaffenheit an, und nach längerem Kochen enthält die Flüssigkeit lauter goldglänzende, flimmernde Krystallblättchen, die sich bei weiterem Eindampfen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit lösen. Diese Lösung scheidet beim Erkalten einen Krystallbrei ab, der aus vanadinseleniger Säure und überschüssiger, seleniger Säure besteht. Beim Behandeln mit Wasser erhält man wieder die flimmernden Blättchen, die sich sehr schwer abfiltriren und auswaschen lassen. Da sie in Wasser schwer löslich sind, wurden sie durch Decantiren von überschüssiger Selenigsäurelösung befreit und dann auf Thon abgepresst.

Dieselben Krystalle erhält man, wenn man eine Lösung von Vanadinpentoxyd (1 g) in Selensäure (10 g) mit Salzsäure eindampft. Unter Chlorentwicklung scheiden sich die gelbrothen Kryställchen ab.

Die vanadinselenige Säure stellt ein gelbrothes, sehr fein krystallinisches (doppelbrechendes) Pulver vor, das aus lauter kleinen, goldglänzenden Flimmerchen besteht. Sie ist in Wasser schwer löslich und lässt sich daraus unverändert umkrystallisiren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

I.  $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O + 6aq$  oder II.  $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O + 10aq$ .

Das wasserärmere Hydrat I wird aus Lösungen gewonnen, die viel überschüssige selenige Säure enthalten, oder beim Eindampfen der Vanadinselensäure mit Salzsäure; das wasserreichere Hydrat II erhält man aus gleichen Gewichtstheilen Vanadinpentoxyd und Selen-dioxyd.

1. (Dargestellt aus 2 g  $V_2O_5$  und 30 g  $SeO_2$ ; umkrystallisirt).

Angew. Subst.: 0.2428 g. Gef. Se 0.0666 g,  $V_2O_5$  0.1135 g. — Angew. Subst.: 0.1526 g. Gef. Wasserverlust bei  $100^\circ = 0.0139$  g.

2. (Dargestellt aus Vanadinselensäure und Salzsäure).

Angew. Subst.: 0.4138 g. Gef. Se 0.1104 g,  $V_2O_5$  0.1937 g. — Angew. Subst.: 0.2436 g. Gef. Wasserverlust bei  $100^\circ = 0.0227$  g.

<sup>1)</sup> Es wurde stets bereit durch Abrösten von Ammoniummetavanadat bei Luftzutritt. Zur Oxydation niederer Vanadinoxyde wurde das Pulver dann mit concentrirter Salpetersäure durchfeuchtet und gelinde erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen.

3. (Dargestellt aus 5 g  $V_2O_5$  und 5 g  $SeO_2$ ).

Angew. Subst.: 0.7528 g. Gef. Se 0.1914 g. — Angew. Subst.: 0.6882 g.  
Gef. Wasserverlust bei  $100^0 = 0.1040$  g; Glührückstand = 0.2980 g  $V_2O_5$ .

$3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O + 6aq.$

Ber.  $V_2O_5$  46.68,  $SeO_2$  37.95, aq 9.22.

Gef. 46.75, 46.81, » 33.51, 37.46, » 9.11, 9.32.

$3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O + 10aq.$  Ber.  $V_2O_5$  43.98,  $SeO_2$  35.75, aq 14.48.

Gef. » 43.30, » 35.70, » 15.11.

Wenn man die vanadinselenige Säure in Alkalien löst, erhält man Alkalivanadinselenite. Während wir aber immer nur eine vanadinselenige Säure darstellen konnten, erhielten wir zwei Reihen von sauren Alkalivanadinseleniten, und zwar rothe oder gelbe Salze, je nach dem Mengenverhältniss zwischen Vanadinpentoxyd und Selendioxyd, das bei der Darstellung angewendet wurde. Keine der beiden Salzreihen zeigt den Formeltypus der freien Säure.

Die Darstellung aller im Folgenden beschriebenen Salze geschah im Princip in gleicher Weise. Die unten genauer angegebenen Mengen Vanadinpentoxyd und Selendioxyd wurden mit Wasser einige Minuten lang zusammen gekocht<sup>1)</sup>; dann wurde das Reaktionsgemisch siedend heiss mit soviel Ammonium-, Natrium- u. s. w. -Hydroxyd und Wasser versetzt, dass eine klare, farblose, schwach alkalische Lösung entstand. Diese wurde dann mit Essigsäure angesäuert, bis die dabei eintretende Färbung an Intensität nicht mehr zunahm, event. filtrirt und zur Krystallisation stehen gelassen. Die heisse essigsäure Lösung ist bei der Darstellung der rothen Salze tief dunkelroth, bei der der gelben hellgelb. Aus neutralen bezw. alkalischen Lösungen konnten wir bisher keine einheitlichen Salze erhalten, die Vanadin und Selen enthielten.

## 2. Rothes Ammonium-vanadinselenit,

$6V_2O_5 \cdot 5SeO_2 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 13H_2O.$

Zur Darstellung wurden 10 g  $V_2O_5$  und 10 g  $SeO_2$  angewendet.

Grosse, glänzende, schwarzrothe, würfelförmige Krystalle; doppelbrechend, wahrscheinlich mit paralleler Auslöschung (die Krystalle sind ihrer intensiven Färbung wegen fast undurchsichtig)<sup>2)</sup>.

Analyse. I. Angew. Subst.: 0.6957 g. Gef. Glührückstand = 0.3629 g  $V_2O_5$ . — Angew. Subst.: 0.8471 g. Gef.  $(NH_4)_2O = 3.20$  ccm *n*-Salzsäure; Se = 0.1592 g.

<sup>1)</sup> Wenn man gleich Alkalivanadat und Alkaliselenit zusammen mischt und kocht, so krystallisirt, namentlich bei den Kalium- und Natrium-Salzen, nur saures Vanadat aus.

<sup>2)</sup> Alle krystallographischen Angaben verdanke ich Hrn. Dr. H. Steinmetz.

II. Angew. Stbst.: 0.4095 g. Gef.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  = 13.2 ccm Salzsäure (1 ccm 0.00316 g  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ );  $\text{V}_2\text{O}_5$  = 12.7 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0.01700 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). — Angew. Stbst.: 0.5363 g. Gef. Se = 0.0996 g.

6  $\text{V}_2\text{O}_5$  . 5  $\text{SeO}_2$  . 4  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  . 13  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{V}_2\text{O}_5$  52.36,  $\text{SeO}_2$  26.50,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  9.96.

Gef. » 52.16, 52.72, » 26.40, 26.08, » 9.70, 10.19.

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11.18.

Gef. » 11.74 (Diff.), 11.01.

Das rothe Ammoniumvanadinselenit löst sich in Wasser nicht sehr leicht mit dunkelrother Farbe. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung unter Trübung.

### 3. Rothes Kalium-vanadinselenit,

6  $\text{V}_2\text{O}_5$  . 5  $\text{SeO}_2$  . 4  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  . 13  $\text{H}_2\text{O}$ .

Darstellung wie beim Ammoniumsalz.

Das Salz, welches bei weitem nicht so gut krystallisirt wie das Ammoniumsalz, bildet kugelige Aggregate von radialstängeligen dunkelrothen Kryställchen. Lufttrocken ist es ein glanzloses rothes Pulver, bestehend aus rechtwinklig begrenzten, doppelbrechenden Nadelchen mit paralleler Auslöschung.

Angew. Stbst.: 0.8678 g. Gef. Se = 0.1500 g;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0.2664 g;  $\text{V}_2\text{O}_5$  = 25.0 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0.01700 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

6  $\text{V}_2\text{O}_5$  . 5  $\text{SeO}_2$  . 4  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  . 13  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{V}_2\text{O}_5$  48.46,  $\text{SeO}_2$  24.52,  $\text{K}_2\text{O}$  16.67,  $\text{H}_2\text{O}$  10.35.

Gef. » 48.97, » 24.28, » 16.60, » 10.15 (Diff.).

Ausser dem rothen Ammonium- und Kalium-Salz erhielten wir auch die analogen Salze des Natriums und Lithiums. Da sie ihrer leichten Löslichkeit wegen nicht leicht rein erhalten werden können, haben wir sie bisher noch nicht analysirt.

### 4. Gelbes Ammonium-vanadinselenit,

3  $\text{V}_2\text{O}_5$  . 6  $\text{SeO}_2$  . 3  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  . 2  $\text{H}_2\text{O}$ .

Darstellung aus 2 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 20 g  $\text{SeO}_2$  in der oben angegebenen Weise.

Sehr kleine, schwefelgelbe, doppelbrechende Nadeln mit paralleler Auslöschung.

Analyse. Angew. Stbst.: 0.1816 g. Gef.  $\text{V}_2\text{O}_5$  (als Glührückstand) = 0.0708 g. — Angew. Stbst.: 0.6032 g. Gef.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  = 21.2 ccm Salzsäure (1 ccm = 0.00316 g  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ). — Angew. Stbst.: 0.3938 g. Gef. Se = 0.1330 g.

3  $\text{V}_2\text{O}_5$  . 6  $\text{SeO}_2$  . 3  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  . 2  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{V}_2\text{O}_5$  38.90,  $\text{SeO}_2$  47.42,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  11.12,  $\text{H}_2\text{O}$  2.56.

Gef. » 38.99, » 47.42, » 11.11, » 2.48 (Diff.)

5. Gelbes Kalium-vanadinselenit,  
 $3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{SeO}_2 \cdot 3 \text{K}_2\text{O}$  (bezw.  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SeO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ).

Dargestellt aus 3 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 30 g  $\text{SeO}_2$ . Hellgelbes kristallinisches Pulver.

Analyse. Angew. Subst.: 0.6250 g. Gef. Se = 0.1976 g;  $\text{V}_2\text{O}_5$  = 0.2277 g;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0.2207 g.

$3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{SeO}_2 \cdot 3 \text{K}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{V}_2\text{O}_5$  36.55,  $\text{SeO}_2$  41.56,  $\text{K}_2\text{O}$  18.89.  
 Gef. » 36.43, » 41.39, » 19.10.

Das gelbe Natrium- und Lithium-Salz konnten ihrer leichten Löslichkeit halber bisher ebensowenig analysenrein erhalten werden wie die rothen Vanadinselenite dieser Basen.

229. Franz Russ: Ueber die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbe-Museums in Wien.)

[Vorgetragen in der Sitzung der Wiener Akademie vom 2. März 1905.]

(Eingeg. am 11. März 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Im Jahre 1902 hat Kellner<sup>1)</sup> die Mittheilung gemacht, dass Brom, der stillen elektrischen Entladung hochgespannter Ströme (Tesla-Ströme) ausgesetzt, eine bleibende Veränderung erleidet. Hier findet sich auch die Angabe, dass Chlor, denselben Bedingungen unterworfen, Eigenschaften annimmt, die dem gewöhnlichem Chlorgase abgehen. So soll entladenes Chlor auf im Dunkeln befindliche Essigsäure unter Bildung von Chloressigsäuren reagiren, eine Reaction, welche sonst nur unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes stattfindet. Schon viele Jahre früher hat Kellner ein Patent genommen<sup>2)</sup>, welches eine Erhöhung der bleichenden Wirkung des Chlors durch vorhergehende Entladung desselben zum Zwecke hat. Hingegen giebt Ver non<sup>3)</sup> an, dass stille elektrische Entladung weder Chlor, noch ein Gemenge von Chlor und Bromdampf verändert. In jüngster Zeit ist die Veränderung, welche Chlorgas durch die stille elektrische Entladung erfährt, gelegentlich der Einwirkung des Lichtes auf die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor durch Mellor<sup>4)</sup> beobachtet worden, welcher fand, dass solches Chlor, welches vor der Vermischung mit Wasser-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochem. 8, 500.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 67980 vom 5. Februar 1892.

<sup>3)</sup> Chem. News. 63, 67 [1891]. <sup>4)</sup> Proceed. chem. Soc. 20, 140 u. 196.